



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA –SOLAR FOTOVOLTAICA

MATERIALES ELECTROCATALÍTICOS PARA ELECTRÓLISIS EN MEDIO
ÁCIDO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JOSÉ DE JESÚS GUTIÉRREZ CASTAÑEDA

TUTOR PRINCIPAL
ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR
Dr. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL, IER-UNAM
Dr. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM, IER-UNAM
Dra. HAILIN ZHAO HU, IER-UNAM
Dr. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ, IER-UNAM
Dr. ALEJANDRO ALTAMIRANO GUTIÉRREZ, U de G-TONALÁ

TEMIXCO, MORELOS. NOVIEMBRE 2019.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM

Secretario: Dra. HAILIN ZHAO HU

1 er. Vocal: Dr. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL

2 do. Vocal: Dr. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ

3 er. Vocal: Dr. ALEJANDRO ALTAMIRANO GUTIÉRREZ

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: IER-UNAM, TEMIXCO, MORELOS.

TUTOR DE TESIS:

DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL

FIRMA

*Dedicado a mi familia y a todos los cronopios, famas y esperanzas de mi vida.
Con una especial disculpa al maestro Francisco Javier por el error de la vez pasada.*

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Arturo Fernández Madrigal por la confianza que me otorgo al darme pie en este trabajo de tesis.

Quiero agradecer a los miembros de mi jurado, el Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom, el Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, la Dra. Hailin Zhao Hu por sus importantes sugerencias y correcciones, en especial al Dr. Alejandro Altamirano Gutiérrez por su valiosa ayuda y enseñanza en todo el proceso de experimentación y tratamiento de datos en esta tesis.

También a la Dra. Lizbeth Morales Salas ya que su apoyo a distancia me aclaro muchas ideas electroquímicas, a la Dra. Gabriela que me aconsejo como realizar mejor algunos experimentos electroquímicos.

Agradezco a mi hermano Fernando (Alfu) por tan bonitas imágenes, a M. En C. María Luisa Román G. por hacer los estudios de Rayos X y al Ing. Rogelio Moran E. por la realización de la microscopía SEM y EDS.

Agradezco al Instituto de Energías Renovables y a la UNAM por darme la oportunidad de cursar un posgrado en tan importante institución, así como a mis compañeros que durante mi estancia en el mismo me hicieron compañía, me brindaron su amistad, confianza, consejos y ayuda.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de este posgrado.

Resumen

Índice general

Agradecimientos	5
Resumen	7
Lista de figuras	11
1. Antecedentes e Introducción	13
1.1. Antecedentes.	13
1.1.1. Motivación.	13
1.1.2. Descripción del estado actual.	13
1.1.3. Revisión sobre los electrolizadores.	15
1.1.3.1. Descripción de un electrolizador.	15
1.1.4. Electrólisis de agua alcalina.	15
1.1.5. Electrólisis de óxido sólido (SOEC).	16
1.1.6. Electrólisis de agua PEM.	17
1.1.6.1. Aspectos positivos de la electrólisis PEM.	17
1.1.6.2. Aspectos negativos de la electrólisis PEM.	18
1.1.7. Descripción de la membrana de un electrolizador PEM.	19
1.1.7.1. Ionómero.	19
1.1.8. Membrana.	19
1.1.9. Introducción de los catalizadores.	20
1.1.10. Electrocatalizadores para la reacción de evolución del oxígeno.	20
1.1.11. Electrocatalizadores para la reacción de evolución del hidrógeno.	21
1.2. Introducción.	21
1.2.1. Objetivo.	22
2. Parte experimental.	23
2.0.1. Procedimiento.	27
3. Resultados y discusión	29
3.0.1. Síntesis.	29
3.0.2. Caracterización Física.	29
3.0.2.1. EDS.	29
3.0.2.2. Difracción de Rayos X.	33
3.0.2.3. SEM.	39
3.0.3. Caracterización Electroquímica.	50
3.0.3.1. CV.	50
3.0.3.2. LSV.	57
3.0.3.3. Parámetros cinéticos.	60
4. Conclusión.	63
A. Cantidades pesadas en la síntesis.	65
B. Nociones Electroquímicas.	67

Índice de figuras

1.1. Diagrama de la electrólisis alcalina.	16
1.2. Diagrama de electrólisis SOEC.	17
1.3. Diagrama de una celda PEM.	18
2.1. a) Tapas para tubo de síntesis y b) Horno para síntesis con termómetro anexo para medir mejor la temperatura.	24
2.2. a) Horno de síntesis funcionando y b) Material sintetizado.	25
2.3. Celda electroquímica usada, a la derecha está el electrodo de referencia de cloruro de plata, al centro el electrodo de trabajo, a la izquierda el contraelectrodo y la manguera azul burbujea nitrógeno durante la CV y se cambia por hidrógeno para realizar la LSV.	26
3.1. Gráfico EDS para la muestra N8.	30
3.2. Gráfico EDS para la muestra N9.	31
3.3. Gráfico EDS para la muestra N10.	32
3.4. Diferentes patrones de difracción dependiendo la microestructura del material.	33
3.5. XDR para N8, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 111, 200, 220, 311, 222, 400 y 331.	34
3.6. XDR para N9, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004, 202, 104, 203 y 210.	34
3.7. XDR para N10, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 111, 200, 220, 311, 222 y 400.	35
3.8. XDR de N8 revisados con Jade, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 111, 200, 220, 311, 222 y 400.	35
3.9. XDR de N9 revisados con Jade, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004, 202, 104, 203 y 210.	36
3.10. XDR de N10 revisados con Jade, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 111, 200, 220, 311, 222 y 400.	37
3.11. XDR para N8, N9 y N10.	37
3.12. Fotografías SEM de Pt, a) 50 k, b) 100 k, c) 150 k y d) 250 k aumentos.	39
3.13. Fotografías SEM de Ru, a) 100 k, b) 150 k, c) 250 k aumentos.	40
3.14. Fotografías SEM de Ir, a) 50 k, b) 100 k, c) 150 k y d) 250 k aumentos.	40
3.15. La imagen cuadrículada ayuda a calcular el tamaño de grano del Pt.	41
3.16. La imagen cuadrículada ayuda a calcular el tamaño de grano del Ru.	41
3.17. La imagen cuadrículada ayuda a calcular el tamaño de grano del Ir.	41
3.18. Boceto de las estructuras observadas en SEM.	42
3.19. Fotografías SEM de N8, a) 50 k, b) 100 k, c) 150 k y d) 250 k aumentos.	43
3.20. Fotografías SEM de N9, a) 50 k, b) 100 k, c) 150 k y d) 250 k aumentos.	43
3.21. Fotografías SEM de N10, a) 50 k, b) 100 k, c) 150 k y d) 250 k aumentos.	44
3.22. Fotografías SEM de N8, N9, N10, Pt, Ru e Ir.	45
3.23. SEM de N8 con referencia a los bocetos de las estructuras de Pt, Ru e Ir.	46
3.24. SEM de N9 con referencia a los bocetos de las estructuras de Pt, Ru e Ir.	47
3.25. SEM de N10 con referencia a los bocetos de las estructuras de Pt, Ru e Ir.	48
3.26. La imagen cuadrículada ayuda a calcular el tamaño de grano de N8.	49
3.27. La imagen cuadrículada ayuda a calcular el tamaño de grano del N9.	49

3.28. La imagen cuadrículada ayuda a calcular el tamaño de grano del N10.	49
3.29. CV de Pt, Ru e Ir.	50
3.30. CV de N8, N9 y N10.	51
3.31. CV de N8, N9 y N10 juntas.	52
3.32. Se muestran los voltogramas de Pt, Ir y Ru obtenidos a 0.5 M de H_2SO_4 y una velocidad de 20 mV/s.	53
3.33. Modificación a la gráfica de Valle [1] donde se muestra una clásica CV de Pt.	54
3.34. Aquí se muestra la CV de Ir tratado termicamente, es una modificación de Sawy [2].	55
3.35. CV de Ir, aquí podemos ver las parejas de procesos de Ir [3], esta es una modificación de la original.	55
3.36. Matriz con las diferentes permutaciones de materiales sintetizados y las referencias.	56
3.37. LSV de la muestra N8.	57
3.38. LSV de la muestra N9.	58
3.39. LSV de la muestra N10.	58
3.40. Gráfica de Koutecky-Levich de N8, para revoluciones entre 900 y 1600 se observa que la corriente para diferentes voltajes casi no cambia.	59
3.41. Gráfica de Koutecky-Levich de N9, la tendencia de N9 al incrementar la rotación es una estabilidad en la corriente, de menor magnitud que en N8 por lo que se refiere a una transición de electrones menor.	59
3.42. Gráfica de Koutecky-Levich de N10, se presenta una dispersión al incrementar la rotación, esta parece muy grande por lo que pueden estar ocurriendo diferentes mecanismos de transferencia de electrones.	60
B.1. Ejemplificación de las barreras de energía en una reacción química.	68
B.2. Gráficos de diferentes valores de α , en a) la reacción esta coordinada, b) la energía libre se recorre hacia la reducción, c) la energía libre hacia la oxidación.	69

Capítulo 1

Antecedentes e Introducción

1.1. Antecedentes.

1.1.1. Motivación.

El consumo acelerado de combustibles fósiles y su alta emisión de gases de efecto invernadero han motivado la investigación de combustibles alternativos. La energía renovable ha mostrado ser una opción prometedora para reemplazar los combustibles fósiles ya que es respetuosa con el medio ambiente y sostenible, además, sus fuentes como la energía solar, eólica, marítima y geotérmica son abundantes en la tierra. [4].

El hidrógeno a menudo es considerado el mejor medio para almacenar energía que proviene de fuentes de energía renovables e intermitentes. Con la creciente capacidad de las energías renovables que llegan a los gigawatts, se requiere un sistema de almacenamiento de igual magnitud. Sin embargo, debido a la baja demanda de hidrógeno electrolítico en el último siglo, se ha dejado de lado la investigación sobre la electrolisis de agua de membrana (PEM) [5]. Otra manera de obtener hidrógeno es por medio de la reformación de gas, pero además de ser más costoso, también perjudica las reservas de petróleo.

La electrolisis de agua de membrana de intercambio de protones (PEMWE por sus siglas en inglés) es una solución para almacenar la energía de las fuentes intermitentes que ofrece la naturaleza como energía primaria. Una mejor comprensión de los problemas servirá para mejorar el rendimiento y la durabilidad de PEMWE que es importante para la introducción de esta tecnología en el mercado. [4]

Es importante mencionar que la electrolisis del agua ha sido reconocida como el único método actual práctico para la producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables. [6],

1.1.2. Descripción del estado actual.

Los últimos años para la electrolisis basada en membranas han estado destinados a disminuir el costo, esto se logra con mejores catalizadores y configuraciones, además se busca que se favorezca la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés) que ocurre en el cátodo y la reacción de evolución de oxígeno (OER por sus siglas en inglés) que ocurre en el ánodo, utilizar un mismo electrocatalizador tanto para HER como para OER tiene la ventaja de simplificar el sistema y reducir el costo, es muy atractivo desarrollar electrocatalizadores de metales no preciosos eficientes para ambas reacciones en electrolitos fuertemente alcalinos, generalmente, los electrocatalizadores basados en metales como el Fe, Co y Ni son más activos para la OER, estos son los denominados oxihidróxidos metálicos. [7]

Otros métodos para producir hidrógeno también han sido investigados, por ejemplo una malla de platino pulverizado produce hidrógeno de muy alta pureza y funciona durante más de 150 h, en este caso no se usa electrolisis de agua, sino hidróxido de potasio, con un ánodo de Pd. En medio alcalino se obtiene una excelente estabilidad y la ausencia del ionómero (que es un polímero aglutinante que sirve para mejorar el contacto de la solución con el catalizador en la electrolisis PEM) en la capa catalítica muestra ser la responsable de este

comportamiento. Sin embargo el uso de platino eleva el costo de este dispositivo y por tanto no es viable a gran escala. [8]

Otros métodos en medio alcalino usan catalizadores en los cátodos de NiFeCo y NiFeCoP para la HER, al parecer el hierro y el cobalto ayudan a disminuir el sobre potencial para esta reacción, una sinergia entre el Ni, Fe y Co es investigada ya que es evidente. Actualmente el níquel parece ser un buen candidato para sustituir los metales preciosos como el platino en la electrolisis, exhibiendo características físicas, mecánicas y de corrosión muy prometedoras. Al estudiar la HER en medio alcalino los sistemas triples parecen ser la tendencia ya que muestran mejor actividad catalítica que las aleaciones binarias, por ejemplo los componentes de Ni, Mo y P presentan propiedades catalíticas comparables a las de las laminas de platino. Se puede decir que las aleaciones amorfas tienen un gran potencial como electrodo para la HER en medio alcalino. [9]

En la mayoría de los estudios, la adición de óxidos inertes (SnO_2 , TiO_2 , TaO_5 , Nb_2O_5) no solo tiene un efecto positivo sobre la estabilidad de los materiales catalíticos de IrO_2 y RuO_2 contra la corrosión, sino que además reduce la carga de metales costosos y mantiene la actividad catalítica y la conductividad electrónica, en conclusión se puede decir que la elección de un buen material de soporte juega un papel muy importante. [4]

Los catalizadores binarios o terciarios han demostrado una alta estabilidad al formar una solución sólida o una aleación monofásica, lo que reduce la velocidad de disolución del catalizador. Para los electrolizadores PEMWE el catalizador mezclado con un ionómero que forma una capa catalizadora porosa desempeña un papel importante en la durabilidad a largo plazo. Hoy día, como ya se había comentado, la durabilidad, el costo y la confiabilidad son las principales limitaciones para la comercialización de la tecnología PEMWE. [4]

Se están usando óxidos de níquel sintetizados por diferentes métodos incluyendo calcinación o pirólisis para hacer ánodos, se busca que sean buenos catalizadores para la OER, los resultados muestran que la mejor combinación que se tiene es $NiCo_2O_4$ calcinado a 325 grados centígrados. [10]

Han sido de gran interés desde 2017 los fosfuros basados en Co (como CoP) en diferentes morfologías como nanocables, nanohojas, nanoartículas y nanotubos tales electrocatalizadores ya tienen actividades prometedoras para la HER en condiciones ácidas. Se ha informado que el Co_2P es eficiente para la HER en diferentes morfologías como las ya mencionadas, por otro lado los óxidos de cobalto presentan mejores actividades catalíticas para la OER, esto significa que las micro o nanoestructuras basadas en cobalto con diversas especies activas son potencialmente capaces de llevar a cabo la división general para producir tanto hidrógeno como oxígeno. [11]

Las altas actividades electrocatalíticas están relacionadas con las composiciones químicas sintonizables, sus ricos sitios catalíticos activos, la alta conductividad eléctrica y su fácil adsorción de H_2O . Por lo tanto, la construcción de micro / nanoestructuras 2D proporcionan una plataforma efectiva para desarrollar excelentes electrocatalizadores para HER y OER. [11]

El efecto sinérgico entre Co_2P y Co_3O_4 como lo es la mayor área de superficie electroactiva e interacción electrónica mejora significativamente sus rendimientos catalíticos, tales como bajos sobrepotenciales durante los procesos de OER y HER. Simultáneamente, la hibridación de micro / nanoestructuras también facilita la estabilidad electroquímica a largo plazo de los catalizadores. [11]

Otros investigadores desarrollaron nanoplacas de carbono truncadas de M(Co, Ni), N y S como catalizadores multifuncionales para baterías recargables de Zn-aire y electrolizadores de agua como los PEM, esto es un buen avance para resolver el problema de la bifuncionalidad y así disminuir el costo de esta tecnología y con ello la producción de hidrógeno. [12]

Por tanto podemos decir que en la actualidad se están usando materiales catalizadores como óxidos metálicos binarios y terciarios buscando una sinergia para favorecer la HER y la OER, se ha llegado a la conclusión de que la morfología juega un papel importante en la durabilidad y que el responsable de la degradación es el ionómero usado, el níquel y los fosfuros son los principales candidatos para sustituir los metales caros en los catalizadores y no se descarta la disminución de los mismos para hacer viable la introducción de los PEMWE en el mercado.

1.1.3. Revisión sobre los electrolizadores.

Un electrolizador es un dispositivo en el que por medio de al menos un par de electrodos de un material conductor, sumergidos en un medio líquido llamado electrolito, se aplica una diferencia de potencial que genera una corriente eléctrica, esta provoca una reacción electroquímica por la cual el electrolito se descompone en varios productos, en el caso de electrolisis acuosa estos productos son hidrógeno y oxígeno.

Cada electrodo atraerá iones cuya carga será la opuesta a la propia, de tal manera que los cationes se desplazarán a los electrodos con carga negativa (cátodos) y los aniones se desplazarán a los electrodos cargados positivamente (ánodos). Con lo cual, en los electrodos son absorbidos o liberados por los átomos y al convertirse en iones pasan al electrolito.

1.1.3.1. Descripción de un electrolizador.

Electrodos o placas bipolares.

Se encargan de conducir de manera adecuada la corriente eléctrica al seno del electrolito para que se produzca correctamente el proceso de la electrólisis, el electrodo positivo se denomina ánodo y el electrodo negativo se denomina cátodo tal y como ya se ha mencionado. En la interfase de separación del ánodo con el electrolito se produce la reacción de formación de oxígeno gaseoso, y en la interfase de separación del cátodo con el electrolito se produce la reacción de hidrógeno gaseoso.

Electrolito.

El electrolito es un medio líquido encargado de aportar los iones que conducen la corriente eléctrica entre los electrodos en el interior de la celda electrolítica.

Diafragma o membrana.

En algunas disposiciones podemos encontrar una membrana que separe el electrolito en dos cavidades, una en contacto con el ánodo y otra en contacto con el cátodo, para conseguir así separar los gases producidos en la electrólisis de una manera sencilla.

Contenedor.

El contenedor debe ser totalmente inerte al electrolito y sus únicas cualidades deben ser la resistencia a la temperatura y presión necesarias.

Existen electrolizadores principalmente de 3 tipos y a continuación se verá una revisión sencilla de ellos.

1.1.4. Electrólisis de agua alcalina.

La electrólisis alcalina se ha convertido en una tecnología bien desarrollada para la producción de hidrógeno hasta el rango de megavatios y es la tecnología más extendida a nivel comercial. Se caracteriza por tener dos electrodos sumergidos en un electrolito alcalino que suele ser una solución de potasa cáustica a un nivel de 20 a 30 % de KOH. Los dos electrodos están separados por un diafragma que tiene la función de mantener los gases obtenidos separados como se ve en la figura 1.1. El diafragma también debe ser permeable a los iones hidróxido y las moléculas de agua.

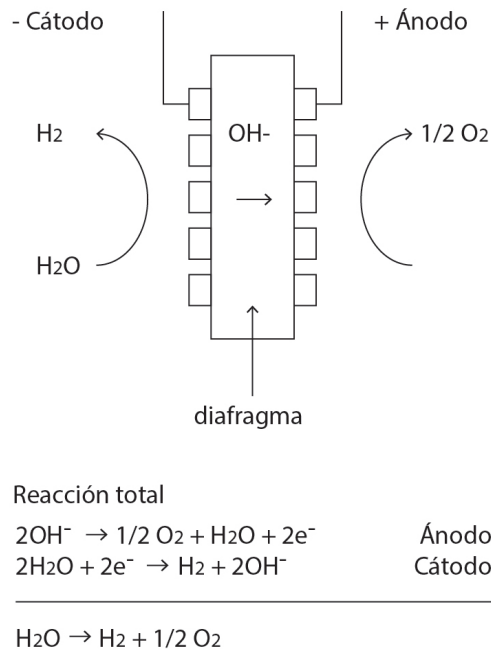


Figura 1.1: Diagrama de la electrólisis alcalina.

Existen tres problemas asociados con los electrolizadores alcalinos, un bajo rango de carga parcial, densidad de corriente limitada y baja presión de operación. El diafragma no evita completamente que los gases se mezclen ya que se difunden a través de él. La difusión de oxígeno en la cámara del cátodo reduce la eficiencia del electrolizador ya que el oxígeno reacciona con el hidrógeno, también se produce una mezcla extensa (particularmente la difusión de hidrógeno a la cámara de evolución de oxígeno) y debe evitarse para preservar la eficiencia y la seguridad. Esto es particularmente grave con una carga baja (<40%) donde la tasa de producción de oxígeno disminuye, lo que aumenta drásticamente la concentración de hidrógeno a niveles no deseados y peligrosos (límite de explosión inferior >4 mol% H_2). El segundo problema para los electrolizadores alcalinos es la baja densidad de corriente alcanzable, debido a las altas pérdidas óhmicas a través del electrolito líquido y el diafragma, ya que funcionan como resistencias. El tercer problema también tiene que ver con el electrolito, la incapacidad de trabajar a altas presiones, da como resultado un diseño de celda muy voluminoso. [5]

1.1.5. Electrólisis de óxido sólido (SOEC).

En 1980 se informó de los primeros resultados de un electrolizador de óxido sólido (SOEC). Desde entonces los SOEC han atraído un gran interés ya que convierten la energía eléctrica en energía química, produciendo hidrógeno con alta eficiencia. Actualmente la tecnología SOEC aún está en investigación y desarrollo. Los electrolizadores SOEC tienen un enorme potencial para la futura producción de hidrógeno, siempre y cuando se resuelvan los problemas relacionados con la durabilidad de los materiales cerámicos a alta temperatura y la operación a largo plazo. [5]

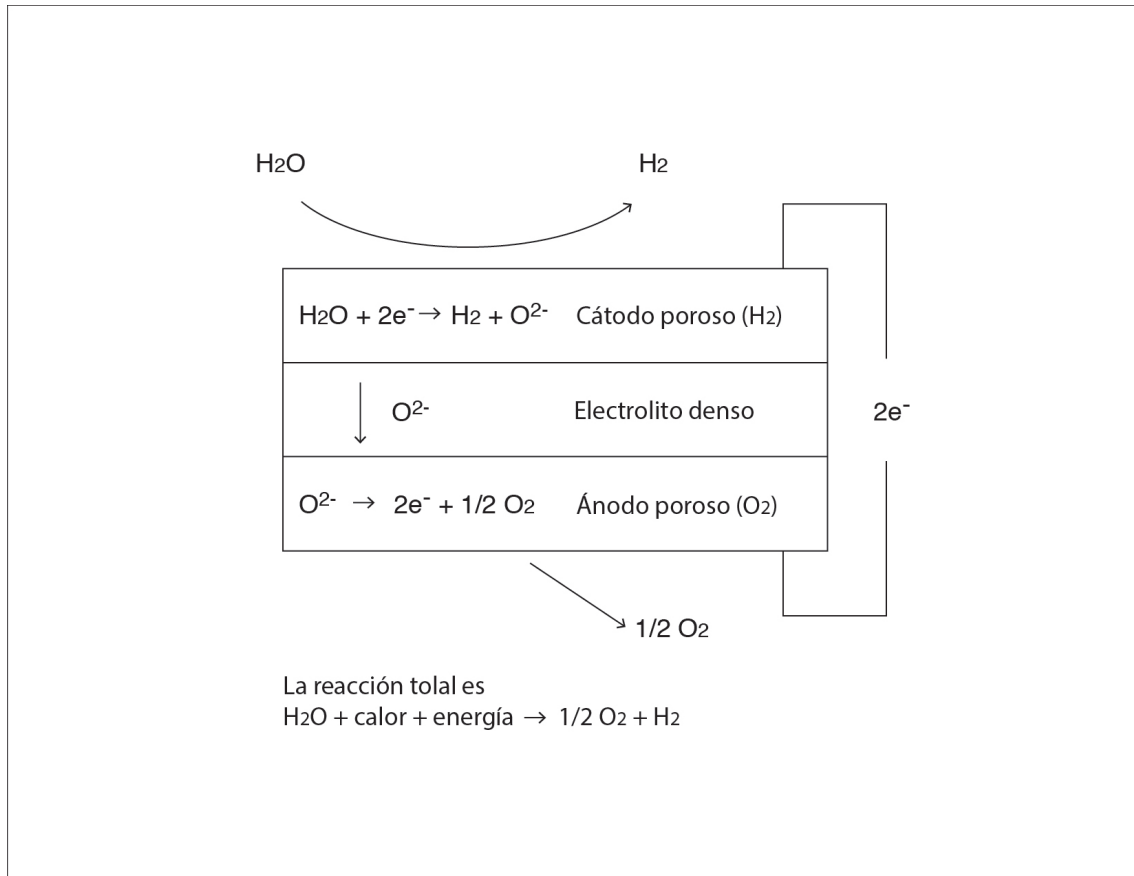


Figura 1.2: Diagrama de electrólisis SOEC.

1.1.6. Electrólisis de agua PEM.

Cuando General Electric en 1960 desarrolló el primer electrolizador de agua basado en un concepto de electrolito de polímero sólido, la primera propuesta fue una membrana de poliestireno sulfonado sólido como electrolito. A este arreglo se le conoce como electrólisis de agua de membrana de intercambio de protones o membrana de electrolito de polímero (ambas con la abreviatura PEM), y con menor frecuencia también se le llama electrólisis de electrolito de polímero sólido (SPE). Hoy en día se sabe que la membrana de electrolito de polímero (como Nafion[®], Fumapem[®]) es responsable de proporcionar una alta conductividad de protones, un bajo cruce de gases, un diseño de sistema compacto y un funcionamiento a alta presión. El pequeño grosor de la membrana (20 a 300 micrometros de espesor) es en parte la razón por la que PEM es prometedora para almacenar energía intermitente. [5]

Las placas bipolares (BPP) basadas en titanio se usan comúnmente en estos electrolizadores ya que pueden soportar las duras condiciones de operación que se producen dentro de un electrolizador PEM en funcionamiento. [13]

1.1.6.1. Aspectos positivos de la electrólisis PEM.

Los electrolizadores PEM pueden operar a densidades de corriente mucho más altas, capaces de alcanzar valores por encima de $2 \text{ A} / \text{cm}^2$, lo que reduce los costos operativos y, potencialmente, el costo general de la electrólisis. Las pérdidas óhmicas limitan las densidades de corriente máximas alcanzables, con una membrana delgada capaz de proporcionar una buena conductividad de protones se pueden lograr mayores densidades de corriente y la membrana de polímero sólido permite un electrolito más delgado que los electrolizadores alcalinos.

La baja tasa de cruce de gas de la membrana de electrolito de polímero permite que el electrolizador PEM funcione bajo un amplio rango de entrada de energía (aspecto económico). Esto se debe al hecho de que el transporte de protones a través de la membrana responde rápidamente a la entrada de energía, no retrasado por inercia como en electrolitos líquidos. En contraste con la electrólisis alcalina, la electrólisis PEM cubre prácticamente todo el rango de densidad de potencia nominal (10-100%). [5]

1.1.6.2. Aspectos negativos de la electrólisis PEM.

Están presentes problemas relacionados con presiones operativas altas, como el fenómeno de permeación cruzada que aumenta con la presión. Con presiones superiores a 100 bar se necesitan membranas mas gruesas y resistentes además de recombinadores de gas internos para mantener las concentraciones críticas por debajo del umbral de seguridad (4% volumetrico de H_2 en O_2). También se pueden obtener menores permeabilidades a los gases a través de la membrana incorporando rellenos varios dentro del material de la misma, pero esto conduce a materiales menos conductores. Para el ambiente ácido corrosivo provisto, la membrana de intercambio de protones requiere el uso de materiales especiales. Estos materiales no solo deben resistir el bajo pH (alrededor de un pH=2), si no que también deben matener el alto voltaje de aplicación (± 2 V), y sobretodo a las corrientes. La resistencia a la corrosión no solo deben cumplirla los catalizadores, también las placas colectoras de corriente y las placas sepradoras. Esto puede incrementar bruscamente el costo ya que los materiales usados son escasos, tales como catalizadores nobles (metales del grupo del platino, por ejemplo el Pt, Ir y Ru), colectores de corriente y placas separadoras de titanio. A continuacion se ilustra el diseño de la tecnología PEM. [5]

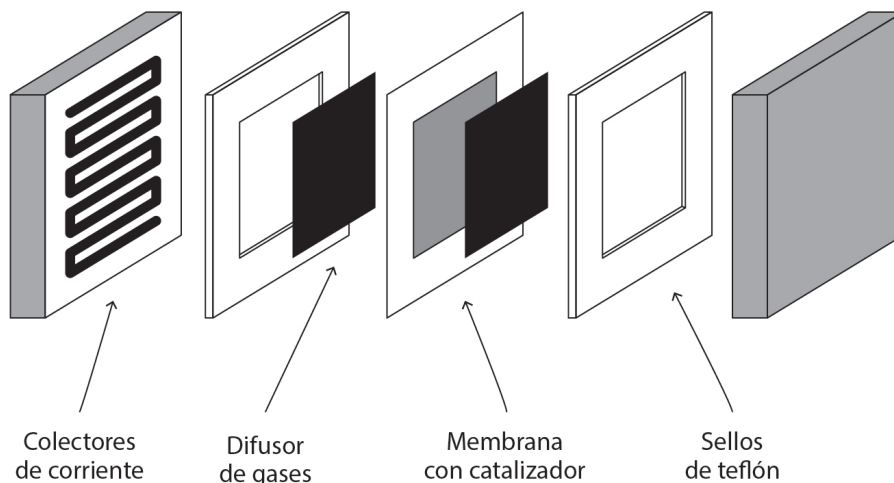


Figura 1.3: Diagrama de una celda PEM.

El iridio es un material muy escaso y preciado, tan solo 0.001 ppm en el planeta, al contrario del oro y el platino que son 40 y 10 veces más abundantes respectivamente. Sin mencionar que el iridio es muy usado en la industria de tecnología LED que se usan en telefonos inteligentes. Aumentar la demanda de iridio puede resultar

en un encarecimiento muy grande.

Hay tres tipos distintos de celdas de electrólisis de agua, diferenciadas por la temperatura de operación y el tipo de electrolito utilizado: electrólisis de agua alcalina (AWE), electrólisis de agua de membrana de electrolito de polímero (PEMWE) y electrólisis de agua de óxido sólido (SOWE), en el cuadro 1.1 se muestran algunas de las características. [4]

Electrólisis	AWE	PEMWE	SOWE
Tipo de electrolizador	Alcalino	Electrolito Polimerico	Óxido solido
Electrolito	NaOH / KOH	PEM	Ceramico
Electrodo	Ni	Pt, Ir	Ni - cermet
Transportador de carga	OH^-	H^+	O^{2-}
Reacción en ánodo	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$
Reacción en cátodo	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$
Densidad de corriente	0.3 a 0.5 A/cm^2	1 a 2 A/cm^2	0.5 a 1 A/cm^2
Temperatura de corriente	40 a 90 °C	50 a 90 °C	700 a 1000 °C
Presión de operación	1 a 30 bars	1 a 300 bars	No aplica
Pureza del Hidrógeno	99.5 % a 99.9998 %	99.9 % a 99.9999 %	No aplica
Estado del desarrollo	Comercial	Aplicaciones a pequeña escala	I & D
Eficiencia del sistema	68 a 77 %	62 a 77 %	89 % en laboratorio
Vida del sistema	> 100000h	> 40000h	No aplica

Cuadro 1.1: Distintas tecnologías de electrólisis de agua, modificación de la tabla SBC Energy Institute, Hydrogen Based Energy Conversion 2014

1.1.7. Descripción de la membrana de un electrolizador PEM.

1.1.7.1. Ionómero.

La adición de soluciones de polímeros con propiedades de transporte iónico (como el ionómero Nafion [®]) en la capa catalítica tiene dos impactos contrarios en el electrodo durante la electrólisis PEM. El primer efecto es ayudar al transporte de protones desde la capa exterior del catalizador hasta la membrana para aumentar la eficiencia al disminuir las pérdidas óhmicas. También actúa como un aglutinante que proporciona una estructura estable tridimensional, agregando estabilidad mecánica. Pero disminuye la conductividad electrónica del catalizador ya que el polímero presenta resistencia a los electrones, el ionómero hace que la capa de catalizador sea más hidrofílica lo que reduce el transporte de masa fuera de la capa del catalizador. [5]

Las cantidades de ionómero juegan un papel importante y los reportes difieren en cantidades debido a que no existe una estandarización para el tamaño de electrodos al momento de hacer pruebas, pero todos los autores actuales concuerdan en que se obtiene una mejora en el rendimiento. Pocos estudios se centran en la cantidad de ionómero y en se concluye que debe adicionarse de un 20 a 30 % en peso pero no concuerdan en si las cantidades son iguales para ambos electrodos. [5]

1.1.8. Membrana.

En la electrólisis PEM, se utiliza una membrana delgada de polímero de perfluorosulfonato (PFS) (± 100 mm) como electrolito sólido, pero tiene sus desventajas como el costo y la eliminación cuando ya está en desuso. Los esfuerzos en este tema van encaminados a mejorar las características positivas como intercambio iónico y durabilidad en la electrólisis PEM, las membranas han sido estudiadas en celdas de combustible (que funcionan a la inversa de un electrolizador, es decir usan hidrógeno y oxígeno para producir electricidad) pues durante la operación el estado de la membrana cambia mucho entre la operación como celda y la operación como electrolizador. [5]

Existen diversos intentos para sustituir la membrana, por ejemplo con hidrocarburos como alternativas para PEM, membranas fluoradas, membranas sulfonadas, etc. Las membranas SPEEK (poli éter éter cetonas) se considera como una de las mejores opciones ya que tiene una alta resistencia y es un material fácil de hacer, además tiene un grado bastante alto de sulfatación que permite una buena conducción de protones, el principal

problema de estas membranas es que tienden a hincharse excesivamente o a veces a disolverse a temperaturas elevadas. [5]

Las desventajas de este tipo de membranas son principalmente en la densidad de corriente y duración en comparación con el Nafion[®], también se sabe que se pierde conductividad iónica por deshidratación a partir de 100 grados centígrados, el hecho de que puedan funcionar a altas temperaturas tiene diferentes beneficios como mejorar la cinética del electrodo y por tanto reducir el sobrepotencial y cuando el agua reacciona en forma gaseosa (lo cual ocurre a más de 100 grados centígrados) el proceso de electrólisis será termodinámicamente menos exigente. El voltaje reversible de la celda de electrólisis es de 1.23 V a 25 grados centígrados y de 1.14 V a 200 grados centígrados, es decir, considerablemente menor. Al presurizar el sistema se obtienen mejores características de hidratación y conductividad de protones, por tanto una mayor presión de operación también favorece la electrólisis PEM. Por estas razones será importante desarrollar membranas que puedan sostener una mayor temperatura de operación y presiones cada vez mayores a 350 bar. Las membranas compuestas o reforzadas (como SiO_2 , TiO_2 o WO_2) permiten un aumento en la temperatura de operación y la presión, estas membranas también mantienen los gases separados al momento del funcionamiento ya que no permiten el cruce de gases, pero no mantiene un nivel de rendimiento estable. [5]

1.1.9. Introducción de los catalizadores.

Desde 2013 los óxidos de metales nobles como el óxido de iridio (IrO_2) y el óxido de rutenio (RuO_2) presentan un buen rendimiento para la OER por lo que la elección natural para el material del electrodo donde ocurre la OER es un óxido de metal noble pero debido al alto costo la aplicación de metales nobles debe ser limitada. Los primeros electrolizadores de 1973 usaban catalizadores basados en Ir y Pt negro (PtBlack) con una alta carga de metal, y naturalmente se sugirió reducir la carga o sustituir en su totalidad el uso de materiales costosos, en esos años ya estaban usándose electrolitos ácidos líquidos tanto para HER como para OER y lo más que se sabía era que en el caso de la cinética para OER las aleaciones de Rh e Ir y Pt – Rh tenían actividades en el siguiente orden: $Pt < Pt - Rh < Rh < Ir$.

Más tarde los estudios se centraron en el estudio de disminuir el inconveniente de la irreversibilidad y lentitud de la OER ya que esta limita el funcionamiento del electrolizador. Los materiales electrocatalizadores se dividieron en dos, los adecuados para HER y para OER, para la HER se encontró que en 0.1 mol / L H_2SO_4 a 80 grados centígrados, el orden de actividad catalítica fue $Pd > Pt > Rh > Ir > Re > Os > Ru > Ni$. Para la OER, el orden fue $Ir \approx Ru > Pd > Rh > Pt > Au > Nb$.

Después se probaron óxidos, se notó que el RuO_2 tiene un sobrepotencial más bajo que cualquier otro material, y se descubrió que el platino afecta negativamente la actividad de la OER debido a la aparición de una película de óxido que se forma en la superficie de platino. El IrO_2 mejora significativamente la estabilidad de la electrólisis PEM para la OER y para la HER, el platino seguía siendo la mejor alternativa.

Al principio, las cargas de catalizador para el cátodo eran considerablemente altas. Las cargas disminuyeron rápidamente después de darse cuenta de que no eran necesarias altas cantidades de catalizadores para la HER (ya que la reacción dominante es la OER). Para el lado del ánodo, donde tiene lugar la OER, las cargas de catalizador no se han reducido tanto a lo largo de los años, debido a la continua dependencia de los catalizadores de iridio de baja utilización y baja área de superficie. Actualmente, las cargas para la capa de catalizador de ánodo oscilan alrededor de 2 mg / cm^2 .

1.1.10. Electrocatalizadores para la reacción de evolución del oxígeno.

Como se mencionó anteriormente, el Ir (IrO_2) se reconoce generalmente como el estado de la técnica para la OER en la electrólisis PEM. El Ru (RuO_2) es más activo que Ir (IrO_2), pero los problemas relacionados con la inestabilidad (corrosión) limitan su uso. Las publicaciones de electrólisis PEM se concentraron principalmente en el uso y la comprensión de los catalizadores de Ru e Ir, y sus aleaciones, para la OER. Los primeros enfoques se concentraron en la mezcla de IrO_2 con un "diluyente" más barato que forma una solución sólida con materiales menos costosos y más duraderos que podrían fabricarse fácilmente. Esto reduciría considerablemente

los costos.

Y así siguió la investigación de materiales pasando por óxidos como Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 y sus mezclas (por ejemplo, $SnO_2 - IrO_2 - Ta_2O_5$) que buscaban mejorar la estabilidad y durabilidad, un electrodo de Ti/IrO_2 mostro buenos resultados en ambas necesidades y se concluyo que aparecia una rápida migración de O_2 hacia el sustrato que era debida a un campo electrico dentro del recubrimiento, esta migración produce un aislante en el TiO_2 lo que da como resultado un electrodo menos efectivo despues de un tiempo. [5]

1.1.11. Electrocatalizadores para la reacción de evolución del hidrógeno.

En la mayoría de los primeros estudios, los investigadores usaron el platino negro como un catalizador estándar en el lado del cátodo (HER). Más adelante, debido a la experiencia en el desarrollo de catalizadores para celdas de combustible PEM, los investigadores comenzaron a usar nanopartículas de platino soportadas en carbón negro (Pt / C) de diferentes fabricantes. Sin embargo, a pesar de las menores cargas de platino en comparación con la carga lateral del ánodo, el catalizador del cátodo todavía representa una parte considerable del costo total del sistema, especialmente si ocurre una degradación o corrosión del soporte de carbono. [5]

Hoy en día, las cargas para el lado del cátodo oscilan entre 0.5 y 1 mg / cm^2 y siempre se desearán reducciones adicionales, con el potencial de alcanzar valores por debajo de 0.2 mg / cm^2 . [5] Existen estudios que intentan reducir las cargas de platino, mejorar la utilización de los catalizadores (homogeneidad, tamaño de partícula) y potencialmente sustituirlos (creando los llamados catalizadores libres de platino), los requisitos típicos puestos en tal catalizador se pueden resumir de la siguiente manera:

- área de superficie alta;
- alta conductividad eléctrica;
- alta actividad electrocatalítica;
- estabilidad mecánica y química a largo plazo;
- disponibilidad y bajo costo;
- seguro y no tóxico.

Solo en casos excepcionales todos estos requisitos se pueden lograr con un solo material. [10].

1.2. Introducción.

Daremos una revisión a los problemas a resolver de los electrolizadores de agua PEM ya que en la actualidad la durabilidad el costo y la confiabilidad son las principales limitaciones para su comercialización. Iniciando por el catalizador, los catalizadores deben sobrevivir a las duras condiciones de operación, como los ciclos potenciales, la relación de activación / desactivación. Además, para asegurar una amplia aceptación comercial de la tecnología, la carga del catalizador noble (es decir, Pt o IrO_2) debe reducirse aún más sin una pérdida significativa de rendimiento y durabilidad. Las soluciones prometedoras para aumentar la estabilidad del electrocatalizador se resumen a continuación: (i) la adición de óxidos inertes; (ii) catalizadores binarios o ternarios formando una solución sólida o aleación monofásica; (iii) adaptar la morfología del catalizador. Otra estrategia de mitigación es aumentar la adhesión entre la capa de catalizador y la membrana a través de varios métodos. Para las membranas, los mecanismos de degradación incluyen: degradación mecánica, degradación química (ataque de radicales, envenenamiento por iones extraños) y degradación térmica. Para reducir las características de fluencia. Se pueden usar refuerzos de membrana o modificaciones incorporando materiales de refuerzo en química de polímeros. Para adaptarse al sistema PEMWE con diferentes presiones de operación, se deben desarrollar membranas con propiedades de barrera de gas mejoradas y resistencia de área. Con respecto a las placas bipolares (BP) y los colectores de corriente, los mecanismos de degradación son similares, incluyendo corrosión, fragilización y pasivación. Para evitar aumentos dramáticos en la resistencia eléctrica, se pueden aplicar

recubrimientos a base de platino o de oro con un costo adicional engendrado. El acero inoxidable revestido ha demostrado ser un material de base alternativo para los BP, mostrando una durabilidad similar a la de los de titanio. En el nivel de los componentes, se deben desarrollar nuevos materiales (por ejemplo, nitruro de algún metal), así como nuevas técnicas de depósito y recubrimiento para reducir aún más el costo. [4].

1.2.1. Objetivo.

El objetivo se centra en buscar las proporciones para disminuir la cantidad de platino en los materiales electrocatalíticos, en la tesis de doctorado de Lizbeth Morales [14] se observa que una proporción a estudiar es Pt 2.5 Ru 4.0 e Ir 0.5, el trabajo a realizar será variar la cantidad de Ru de una cantidad baja a una alta y observar cual es la respuesta del material. Estas proporciones fueron estudiadas extensamente por Chen [15] quien realizó 715 combinaciones con diferentes proporciones, la conclusión de Chen es que la aleación binaria $PtRu$ y la terciaria $Pt_{4,5}Ru_4Ir_{0,5}$ son las mejores propuestas para obtener materiales bifuncionales, para el caso de un electrolizador la aleación terciaria parece mejor opción ya que tiene más Pt.

En este trabajo se abordará uno de los problemas más viejos en la electrolisis de agua PEM referente al catalizador para el cátodo donde se lleva a cabo la reducción de H_2 , aunque lo ideal es tener un catalizador para ambos electrodos, la disminución de Pt es uno de los problemas que la literatura aborda con más esmero y a la fecha busca eliminar el uso de dicho material, aunque no queda de sobra saber más acerca de lo que ocurre con aleaciones terciarias en la producción de hidrógeno pues las aleaciones terciarias mostraron tener un buen potencial para solucionar el problema de disminución de carga de Pt y por ello se propone investigar que proporciones de Pt serían las adecuadas para reducir la carga de Pt en una aleación junto con Ir y Ru, en la literatura se muestra que el Ni está siendo un fuerte candidato para aumentar la actividad en el ánodo [10] pero aun así no baja la importancia de reducir la carga en el cátodo, por ello se investigará una aleación terciaria en la que se busca reducir el uso de Pt.

Capítulo 2

Parte experimental.

El procedimiento experimental se divide en tres partes, el primer paso consiste en sintetizar el material electrocatalítico, esto se realizó por medio de pirólisis en un horno cilíndrico modelo 21100 Tube Furnace de Thermonlyne, en su interior un tubo de cuarzo con 45.46 mm de diámetro interior y una longitud de 60 cm se calienta hasta 500 grados centígrados por 3 horas para calcinar las sales de platino $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, rutenio $RuCl_3 \times H_2O$ e iridio $IrBr_3 \times H_2O$ en las proporciones necesarias, las sales son depositadas en una capsula de síntesis de porcelana con 42.77 mm de diámetro y 21 mm de altura junto con unas gotas de agua desionizada para mezclar de manera homogénea, al final de cada una de las entradas del tubo se acoplo una tapa con rosca que consta de 3 aditamentos en fierro cromado y un anillo de goma que hace de empaque, la primer pieza es una tapa con rosca y salida para conectar una manguera, la segunda es un anillo con un diámetro adecuado para asegurar la constricción del empaque de manera segura y la última es una contratapa que permite atornillar la primer tapa en modo macho hembra, el anillo se recubre con cinta teflón común para evitar fugas, las piezas se montan como se muestra en la figura 2.1 estas tapas cierran el interior herméticamente y deja pasar por medio de mangueras una atmosfera de 90 cm cúbicos de gas con 5 % de hidrógeno y 95 % de nitrógeno para ofrecer una atmosfera reductora.



Figura 2.1: a) Tapas para tubo de síntesis y b) Horno para síntesis con termómetro anexo para medir mejor la temperatura.

El procedimiento llevado a cabo para el proceso de pirólisis es el siguiente. Una vez que todos los materiales están listos (sales pesadas, todos los aditamentos limpios y listo un burbujeador para la salida de los gases) se procede a armar el horno, se introduce el tubo de cuarzo al horno y con ayuda de papel aluminio se levanta para que quede lo más centrado posible al eje del horno, después se aseguran las tapas en los extremos y se conecta la atmósfera reductora a la entrada (que puede ser cualquiera de las dos tapas) y a la salida se conecta un burbujeador para evitar que entre aire en caso de un cambio de presión (que ocurre en el interior del horno al evaporizarse el agua usada para mezclar homogéneamente las sales) en el sistema y así no sea contaminado con alguna atmósfera oxidante, después, se deja pasar la atmósfera por unos 5 minutos y se realiza una clásica prueba de fugas con el método de buscar burbujas jabonosas en las conexiones, en caso de no haber fugas se desarma la tapa de entrada y se procede a introducir las sales.

Las sales son colocadas a una profundidad de 30 cm en el interior de tubo de cuarzo para asegurar que la cocción se lleve a cabo en el centro del horno, para monitorear la temperatura se introduce un termopar por fuera del tubo y a la misma profundidad que la capsula, este ayuda a verificar la temperatura que registra el horno ya que esta es muy variable entre un punto y otro dentro del mismo, Una vez sin fugas se introduce la atmósfera reductora (se deja pasar por 5 minutos para expulsar el aire dentro del tubo de cuarzo antes de encender el horno), se enciende el horno y se incrementa la temperatura en pasos para evitar que la rampa de calentamiento exceda la temperatura deseada, se inicio con 80 grados y se dejo estabilizar, se incremento a 100 grados y se dejo estabilizar, esto para evaporar el agua y evitar cambios bruscos de presión, una vez pasado este umbral se incremento la temperatura de 20 en 20 grados hasta 417 grados en el horno que corresponden a 500 grados en el termopar, la variación es de 20 grados centígrados, es decir, la temperatura se estabiliza entre 480 y 520 grados centígrados, una vez alcanzado este estado se espera 3 horas a que las sales reaccionen, después de este tiempo se apaga el horno y se deja enfriar sin ayuda externa y manteniendo la atmósfera reductora por lo menos durante 4 horas más, finalmente se desarma y se extrae el material que es un polvo con Pt, Ru e Ir en

las cantidades deseadas.

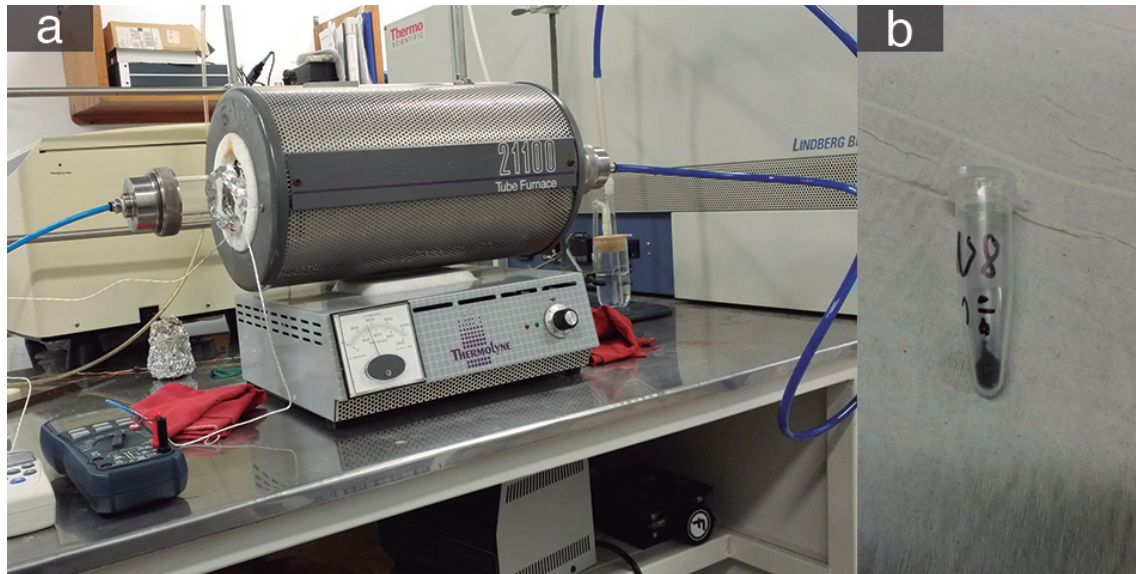


Figura 2.2: a) Horno de síntesis funcionando y b) Material sintetizado.

Partes del horno de síntesis.

El horno fue adaptado para mantener las variables termodinámicas propicias para conseguir la aleación de los tres metales, un manómetro adaptado antes de la entrada permite mantener controlado el flujo al interior del horno, el tubo de cuarzo tiene la longitud adecuada para mantener las tapas fuera del interior del tubo y así evitar cambios volumétricos que pueden causar fracturas en el mismo, el control de temperatura fue auxiliado usando un termopar dentro del horno para tener una medida mas precisa de la temperatura, esto por que la temperatura dentro del horno varia algunos grados en el interior a pocos centímetros del centro, las tapas fueron maquinadas especialmente para el diámetro funcional del horno y garantizar un cierre hermético y evitar oxido provocado por el aire, a la salida un burbujeador hace la función de neutralizar los ácidos que pudieran ser expulsados.

La segunda parte experimental consiste en una celda electroquímica en la que se controla el voltaje y se obtiene una corriente que sirve para caracterizar el material por medio de una voltametría cíclica y una voltametría lineal de disco rotatorio. La celda esta formada por: un recipiente de vidrio con entradas para manguera que se puede llenar de agua para mantener la temperatura en la celda por medio de un fluido circulante, en este caso únicamente se lleno de agua destilada y se taparon las entradas con ayuda de parafilm para que se observará el interior de manera nítida, una tapa para la celda que tiene cuatro orificios en los que se colocan 3 electrodos y una manguera con nitrógeno para evitar oxidación por parte del aire, un electrodo de referencia de cloruro de plata (Ag/AgCl), un contra electrodo que es una malla de platino y un electrodo de trabajo que es donde se deposita el material catalítico. Los 3 electrodos están conectados a un potencióstato BioLogic.

La celda fue llenada con acido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 M y conectado por medio de un puente salino (de Agar) a el electrodo de referencia que se encuentra sumergido en una solución de Cloruro de Sodio (NaCl 3 M). Para depositar el material sintetizado en el electrodo de trabajo se prepara una tinta de la manera siguiente: 70 microlitros de alcohol, 2 mg de material electrocatalítico, 20 microlitros de solución de Nafion al 5%, 2 mg de Vulcan, todo esto en una micro pipeta que se agito en baño sónico por 10 min, la tinta resultante se deposito en la punta del electrodo de trabajo que tiene un diámetro de 3 mm y asegurando cubrir de manera uniforme el área deseada (que es una barra de carbón vítreo). Todo esto para realizar la voltametría cíclica, después de terminar este estudio, se procede a burbujear con hidrógeno la solución para saturarlo, se deja burbujear para que se estabilice el voltaje a circuito abierto, el electrodo tiene un mecanismo que lo hace girar a las revoluciones que sean necesarias, esto es necesario para realizar la voltametría lineal de disco rotatorio.

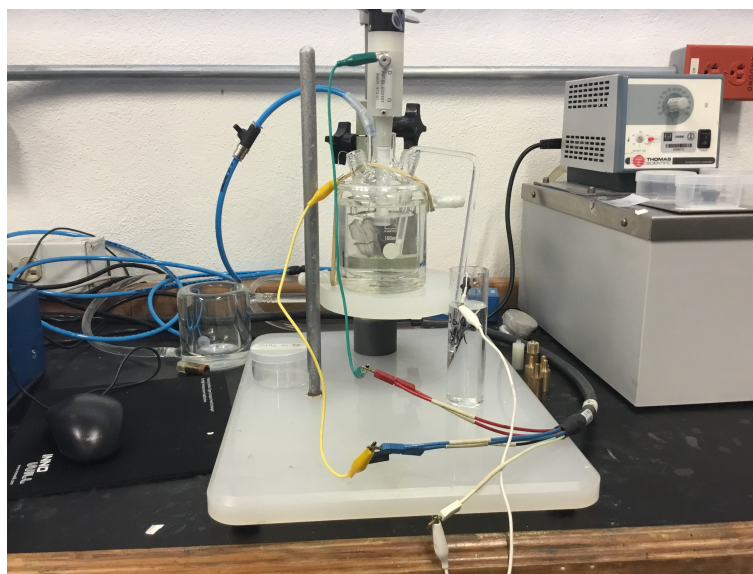


Figura 2.3: Celda electroquímica usada, a la derecha está el electrodo de referencia de cloruro de plata, al centro el electrodo de trabajo, a la izquierda el contraelectrodo y la manguera azul burbujea nitrógeno durante la CV y se cambia por hidrógeno para realizar la LSV.

La tercera parte es la caracterización física que consistió en realizar los estudios de difracción de rayos x, SEM y EDS.

Difracción de Rayos X.

La cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos ya que su longitud de onda es del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para caracterizar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. [16,17]

Para el análisis de difracción de rayos x se usó un difractómetro marca Rigaku, el cual consiste en un haz de rayos X de longitud de onda 1.54 angstroms.

Microscopía electrónica de barrido.

Una herramienta de investigación más reciente y extremadamente útil es el microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). La superficie de una muestra a examinar se escanea con un haz de electrones incidentes, y se recoge el haz reflejado (o retrodispersado) a la misma velocidad de escaneo en un tubo de rayos catódicos (CTR). La imagen en la pantalla, que puede fotografiarse, representa las características de la superficie de la muestra. No es necesario que la superficie de la muestra esté pulida, pero ha de ser conductora de la electricidad, si no lo es, se aplica un revestimiento metálico muy delgado. Los aumentos pueden ir de 10 hasta más de 50 000 y también se abarcan grandes profundidades de campo. El equipo permite el análisis cualitativo y semicuantitativo de la composición elemental de áreas superficiales muy localizadas. El equipo cuenta con un detector de energía dispersa EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos x generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos contenidos en la misma [18]

Para realizar este estudio se usó el microscopio electrónico de barrido por campo de emisión FE SEM Hitachi s-5500, con una resolución de 0.4 nm.

2.0.1. Procedimiento.

Las proporciones a sintetizar son Pt 2.5, Ru 0.5, Ir 0.5 y Pt 2.5, Ru 4.5 e Ir 0.5 estas proporciones serán nombradas N8 y N9 respectivamente.

Las cantidades pesadas para N8 son 250 mg de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 41.812 mg de $RuCl_3 \times H_2O$ y 43.97 mg de $IrBr_3 \times H_2O$ para ver los cálculos revisar apéndice A. Las cantidades pesadas para N9 son 250 mg de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 376 mg de $RuCl_3 \times H_2O$ y 43.97 mg de $IrBr_3 \times H_2O$, una vez analizado el comportamiento de ambas proporciones se definirá que porción queda fija y se procede a variar la cantidad de Ir.

La primer prueba fue la síntesis de N8 cuyas cantidades reales pesadas son 0.2530 g de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 0.0425 g de $RuCl_3 \times H_2O$ y 0.0443 g de $IrBr_3 \times H_2O$, todas las sales se mezclaron de forma homogénea con ayuda de agua desionizada y se realizo pirolisis calcinando por 3 horas a 500 grados centígrados (± 20 grados) en una atmosfera reductora de 90 cm cúbicos por minuto, se repite el procedimiento para N9.

Con la ayuda de una celda electroquímica se llevo a cabo una voltametría cíclica (CV por sus siglas en ingles) y se comparo con la clásica voltametría cíclica del Pt, ya que es bien sabido en el ámbito que el platino es el mejor catalizador para la producción de hidrógeno y esto orienta para saber cual es el mejor material para disminuir el uso de metales caros.

Se prepara la celda electroquímica como ya se ha mencionado y se deja burbujear nitrógeno en el acido sulfúrico por media hora para eliminar el oxígeno que pueda existir y así tener una mejor respuesta del catalizador, el estudio se divide en 6 etapas para estabilizar el material como se muestra en el cuadro 2.1, en cada etapa se varia el número de repeticiones y la velocidad de barrido, además de que se lleva a un punto extremo donde se activa el material forzándolo, esto se logra cambiando la ventana del barrido de -2 a 1.5 V (la ventana que se escogió analizando el voltaje de HER y OER para el platino), las demás pruebas se llevan a cabo en un potencial de -0.197 a 0.9 V que es el equivalente a llevar a cero el electrodo de referencia de cloruro de plata.

Prueba	Ciclos	VCA mV	Ventana mV	Velocidad mV/s
1	3	0.58	-.197 a 0.9	20
2	10	0.67	-.197 a 0.9	50
3	5	0.68	-2 a 1.5	50
4	10	0.79	-.197 a 0.9	50
5	10	0.616	-.197 a 0.9	50
6	4	0.616	-2.4 a 2	50
7	10	-0.27	-.197 a 0.9	50
8	10	0.589	-.197 a 0.9	50

Cuadro 2.1: Características de las voltametrías cíclicas para N8

Y para N9 las condiciones fueron las dadas en el cuadro 2.2

Prueba	Ciclos	VCA mV	Ventana mV	Velocidad mV/s
1	3	0.557	-.197 a 0.9	20
2	10	0.658	-.197 a 0.9	20
3	5	0.674	-2 a 2	50
4	10	0.555	-.197 a 0.9	50
5	10	0.594	-.197 a 0.9	50
6	10	0.655	-.197 a 0.9	50

Cuadro 2.2: Características de las voltametrías cíclicas para N9

Finalmente se sintetizo una ultima proporción N10 con características Pt 2.5, Ru 0.5 e Ir 4.5, se realiza la síntesis y la activación llevando a cabo el procedimiento antes dicho y obteniendo el cuadro 2.3.

Prueba	Ciclos	VCA mV	Ventana mV	Velocidad mV/s
1	3	0.48	-.197 a 0.9	20
2	10	0.678	-.197 a 0.9	20
3	5	0.7	-1 a 1.95	50
4	10	0.654	-.197 a 0.9	50
5	10	0.675	-.197 a 0.9	50
6	10	0.688	-.197 a 0.9	50
7	10	0.685	-.197 a 0.9	50
8	10	0.704	-.197 a 0.9	50

Cuadro 2.3: Características de las voltametrías cíclicas para N10

También se realizó una voltametría lineal de disco rotatorio para obtener los parámetros cinéticos del material como la pendiente de tafel, el coeficiente de transferencia y las ecuaciones de Koutecky-Levich. Se procede a burbujear con hidrógeno la solución de ácido sulfúrico para saturar con el mismo, cuando el voltaje a circuito abierto se estabiliza se inicia la prueba, la primera prueba es un blanco, se realiza a cero revoluciones desde el voltaje a circuito abierto que fue de -0.296 mV a un voltaje final de -0.071 mV, una segunda prueba blanco también se realiza para terminar de limpiar de algún residuo que haya quedado de la voltametría cíclica, esta vez se realiza a 100 revoluciones por minuto, una vez terminada la prueba se inician las pruebas ya estables, el procedimiento es el mismo y las revoluciones van incrementando, se realizó una prueba para 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 revoluciones.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.0.1. Síntesis.

La síntesis de cada una de las composiciones se realizó 3 veces y se llevó a cabo una CV para comparar los resultados cualitativamente, los resultados fueron muy parecidos, los picos de oxidación y reducción se mantuvieron en su posición para cada una de las muestras dando certeza de que el material tiene, cuando menos, los mismos comportamientos para la oxidación y reducción. En el trabajo de la Dra. Liz [14] se sintetizaron por reducción química una serie de proporciones en las que se basa este estudio y no se obtuvieron buenas réplicas del material, en este caso de estudio se observó que para mejorar aún la reproducibilidad de los materiales se debe mantener una temperatura de 500 ± 20 grados centígrados y una atmósfera reductora debe acompañar la síntesis durante todo el proceso, desde el encendido del horno hasta 3 horas después de apagado, para garantizar que no se oxide por extraerlo antes de estar completamente estable.

3.0.2. Caracterización Física.

3.0.2.1. EDS.

Los resultados del análisis EDS son mostrados en las siguientes figuras 3.1, 3.2 y 3.3, en la primera se aprecia el análisis para la muestra N8, se observa la presencia de Ru y Pt, además de oxígeno, en ambas figuras la escala cambia para mostrar la intensidad de los picos de interferencia constructiva secundarios en Pt y Ru. Un caso similar sucede con la muestra N9 donde también aparece Pt y Ru, la presencia de oxígeno indica que el material se oxidó después de la síntesis, una recomendación para evitar la presencia de oxígeno puede ser dar más tiempo al enfriamiento del material en una atmósfera reductora.

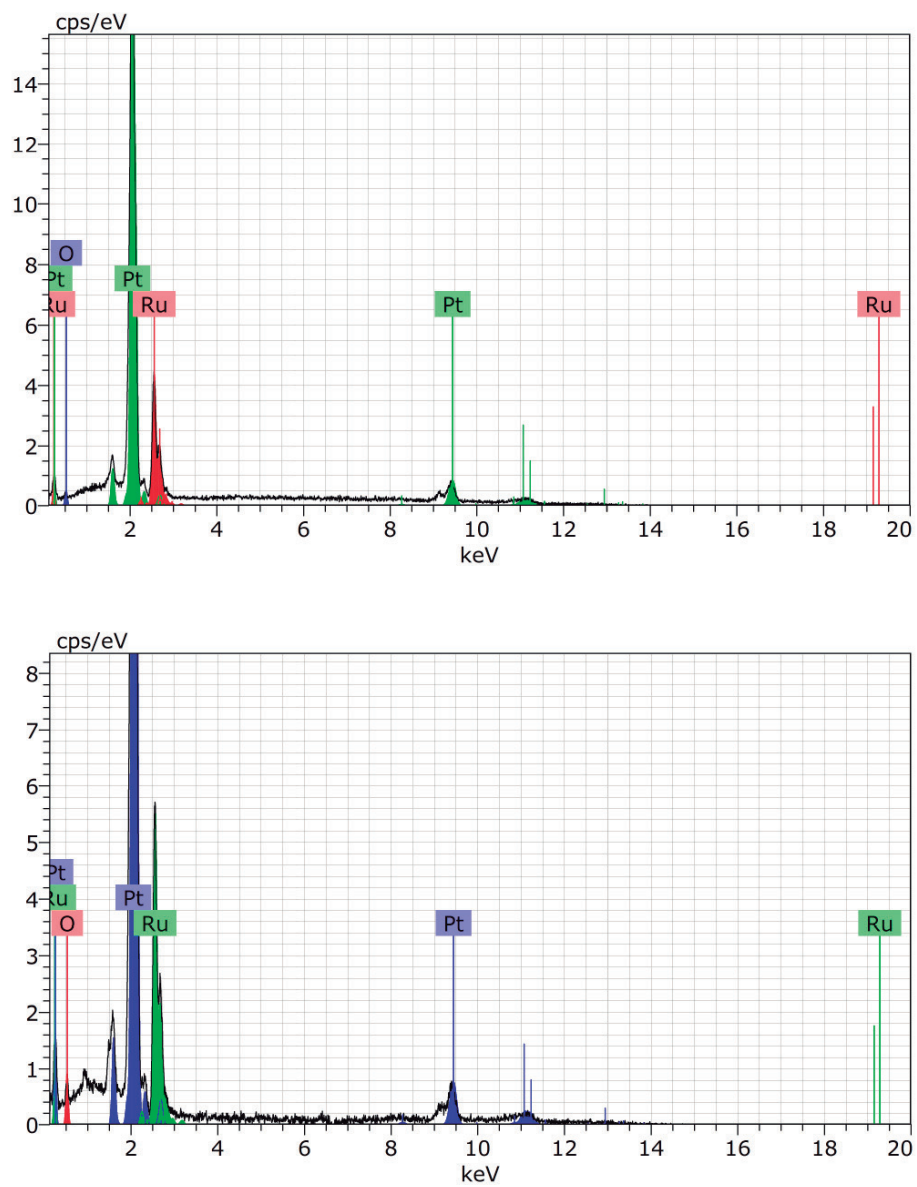


Figura 3.1: Gráfico EDS para la muestra N8.

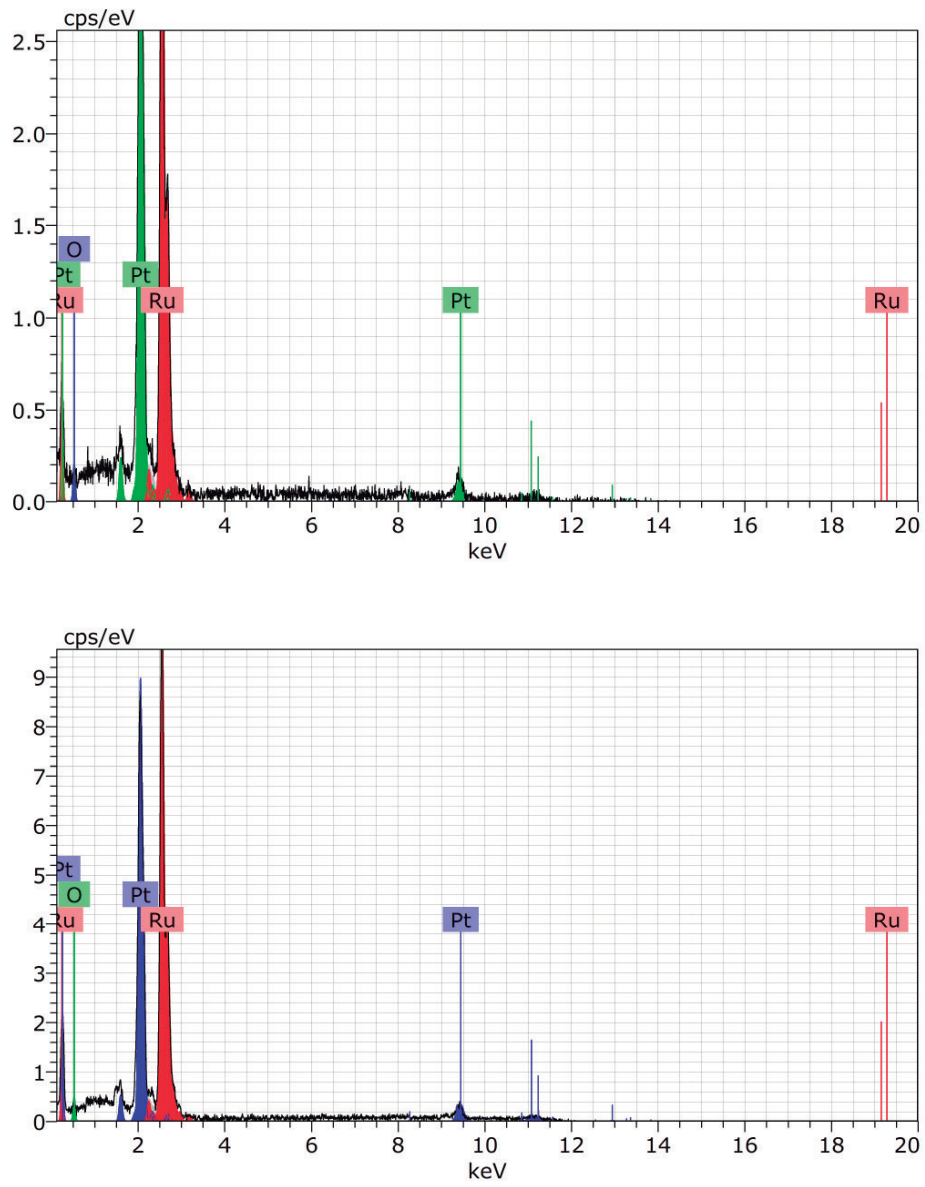


Figura 3.2: Gráfico EDS para la muestra N9.

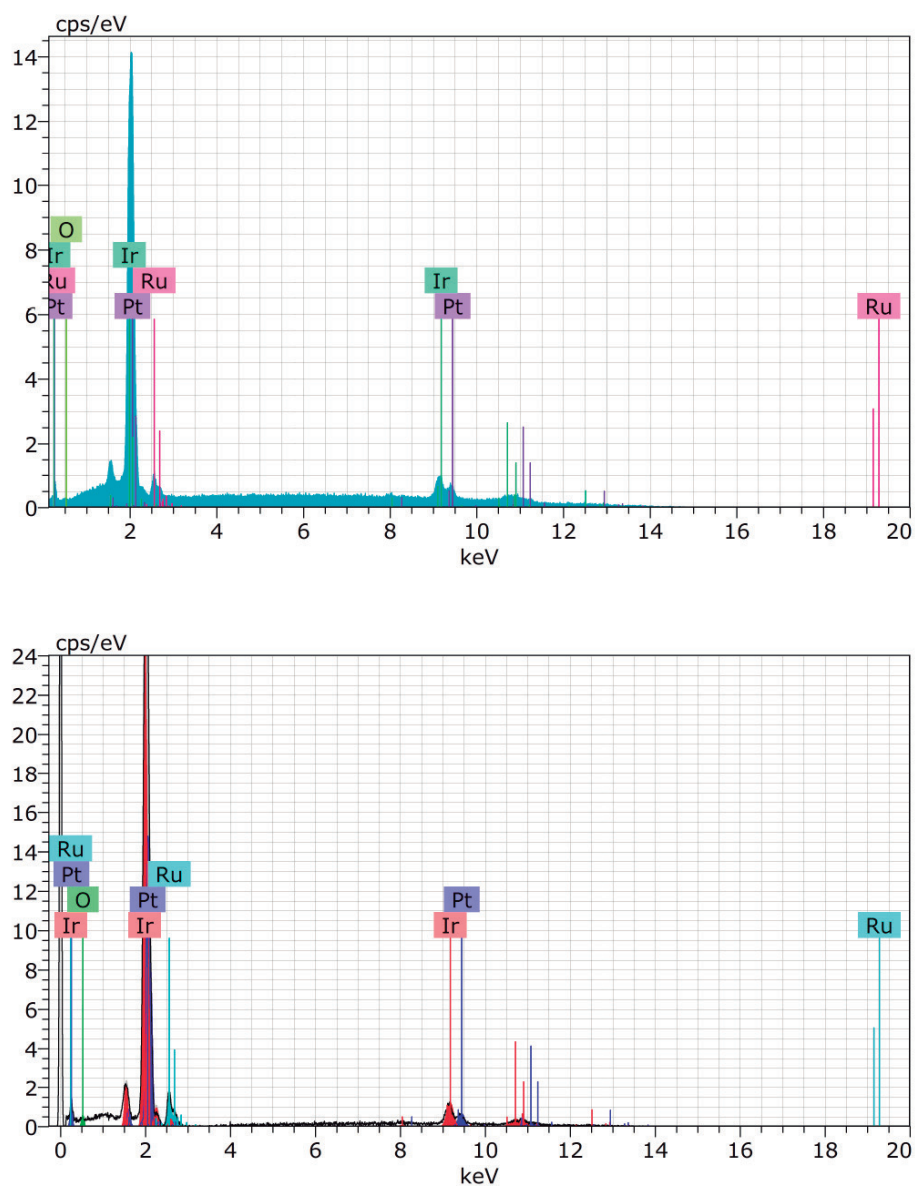


Figura 3.3: Gráfico EDS para la muestra N10.

Para el caso de N10 la presencia de oxígeno se mantiene pero esta vez es clara la presencia de Ir, en el cuadro 3.1 recopila la información de composición de cada muestra.

Muestra	Elemento	C. Atómica %	% en peso	Estequiometría
N8	Platino	47.094	3.33	$Pt_{3,33}Ru_{2,19}Ir_0$
	Rutenio	53	2.19	
	Iridio	0	0	
N9	Platino	15.825	2.45	$Pt_{2,45}Ru_{5,4}Ir_0$
	Rutenio	84.174	5.4	
	Iridio	0	0	
N10	Platino	33.545	2.76	$Pt_{2,76}Ru_{,7}Ir_{4,05}$
	Rutenio	13.09	0.7	
	Iridio	53.415	4.05	

Cuadro 3.1: Características de composición obtenidas por EDS

3.0.2.2. Difracción de Rayos X.

El análisis de difracción de rayos X (XDR) muestra las fases comparándolas con una base de datos, los difractogramas muestran los datos obtenidos. Para N8 se encontró la fase Ir-Pt, para N9 se tiene la fase Ir-Ru y para N10 Ir-Pt, la falta de Ru en este estudio se debe a que generalmente es amorfo, por lo que es difícil apreciarlo en un estudio como lo es rayos x, sin embargo el ruido bajo que se muestra, puede ser debido al mismo, en la figura 3.4 se muestra la respuesta a los rayos x de 3 diferentes micro estructuras, ahí se muestra el comportamiento del Ru que es comparable al ruido obtenido en las 3 muestras.

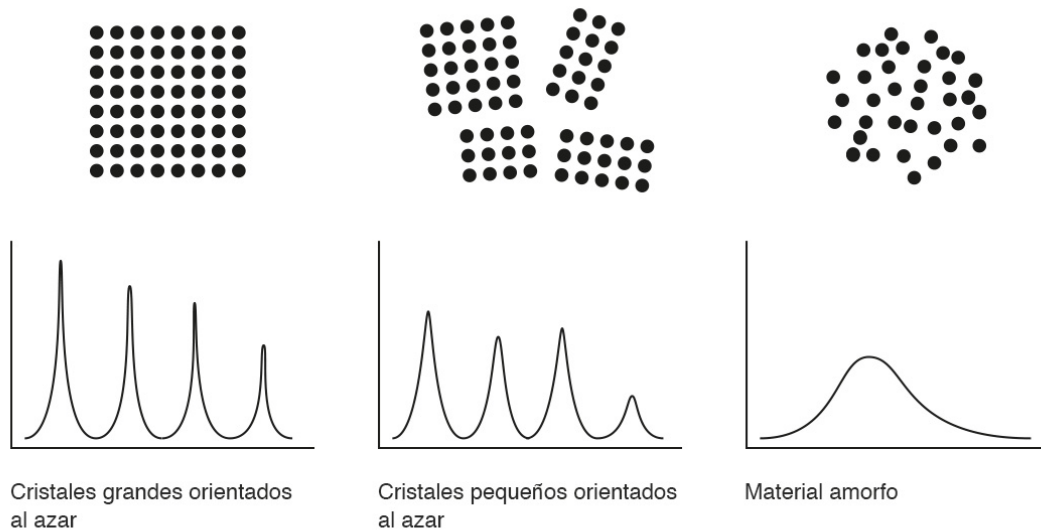


Figura 3.4: Diferentes patrones de difracción dependiendo la microestructura del material.

Los resultados de XDR se muestran a continuación.

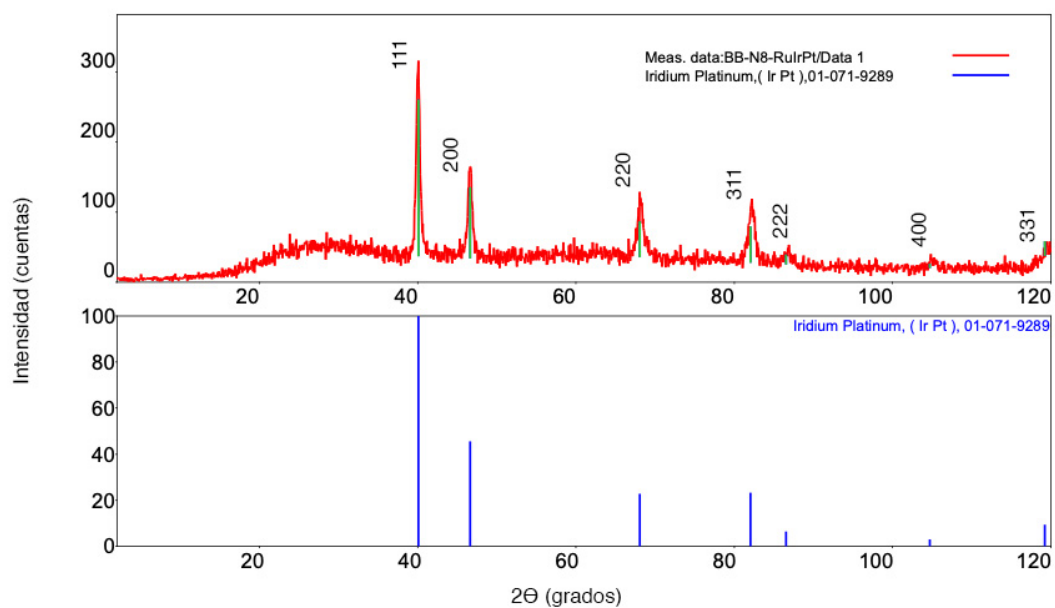


Figura 3.5: XDR para N8, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 111, 200, 220, 311, 222, 400 y 331.

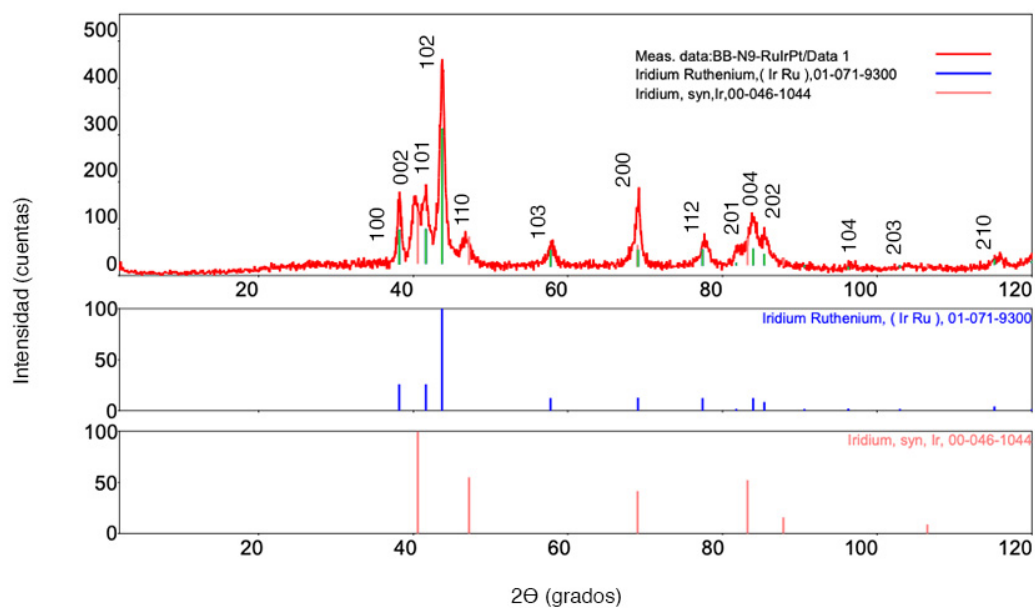


Figura 3.6: XDR para N9, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004, 202, 104, 203 y 210.

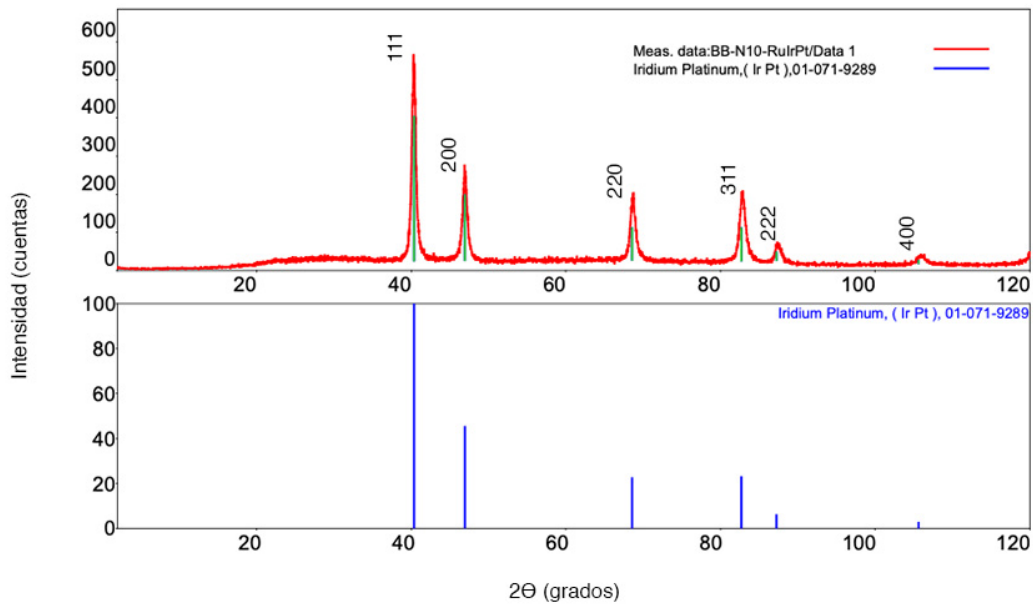


Figura 3.7: XDR para N10, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 111, 200, 220, 311, 222 y 400.

Los difractogramas muestran ligeras desviaciones que sugirieron hacer una segunda revisión más profunda, usando el software Jade se hizo una revisión más a fondo y se obtuvieron los siguientes datos.

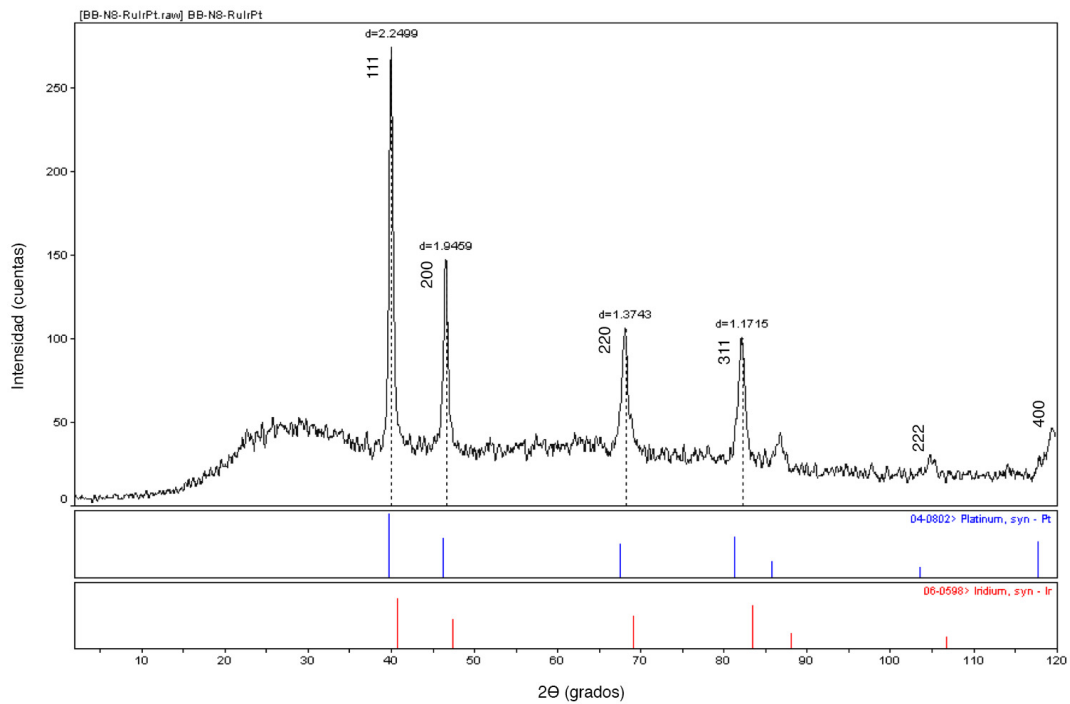


Figura 3.8: XDR de N8 revisados con Jade, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 111, 200, 220, 311, 222 y 400..

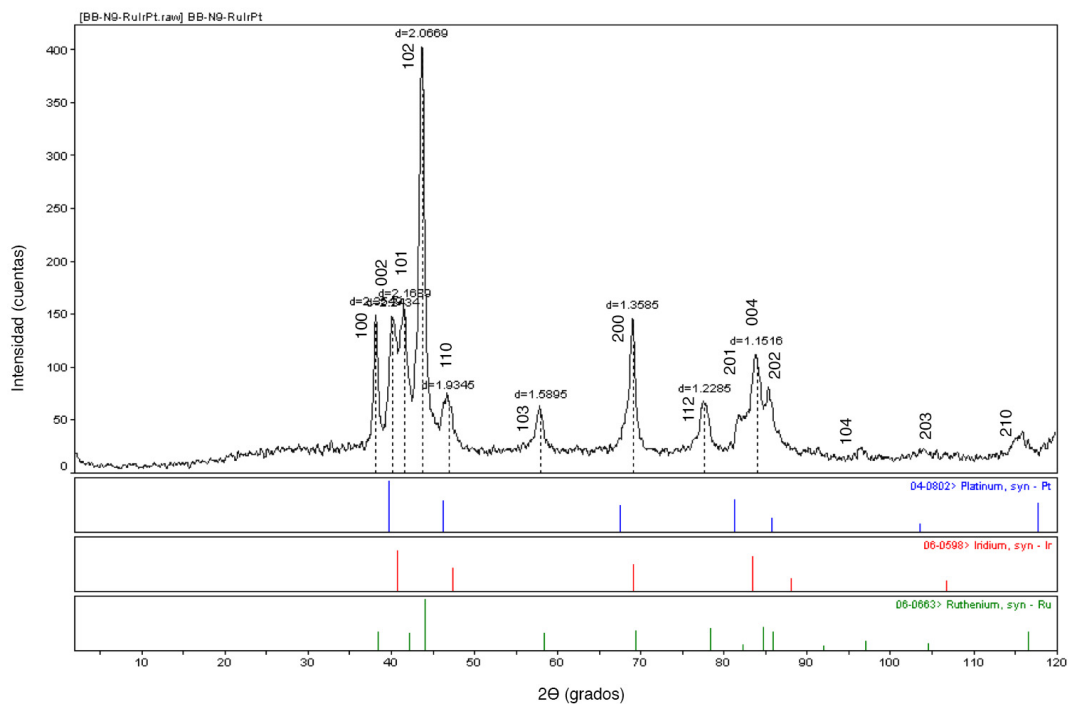


Figura 3.9: XDR de N9 revisados con Jade, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004, 202, 104, 203 y 210.

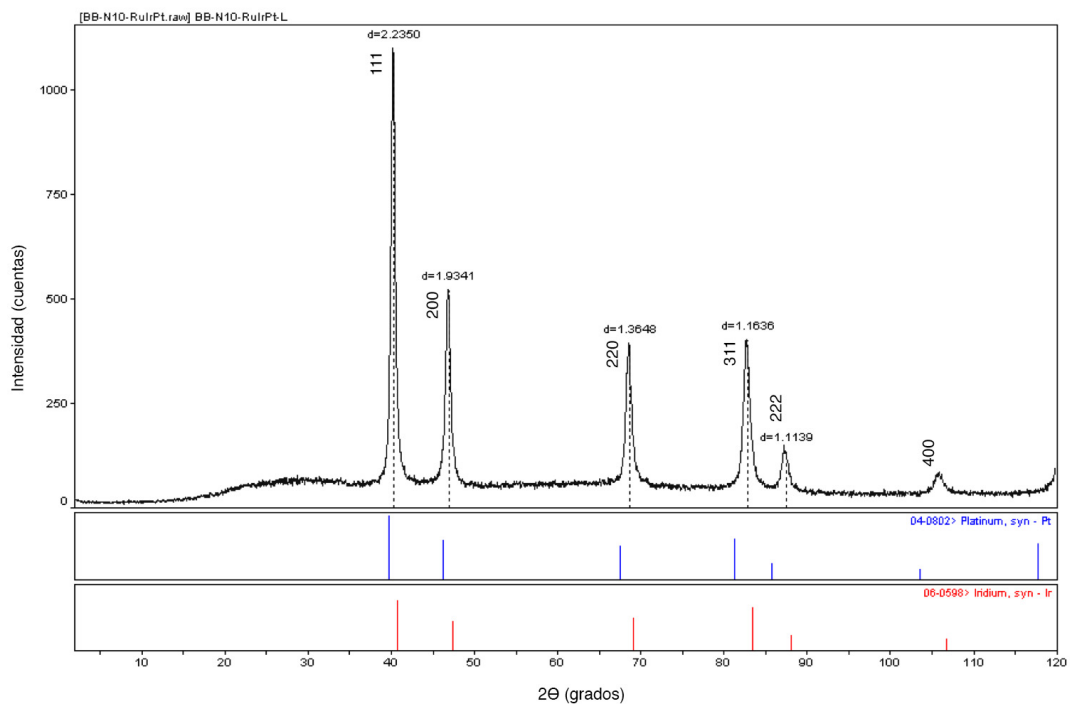


Figura 3.10: XDR de N10 revisados con Jade, los planos de difracción ordenados de izquierda a derecha son: 111, 200, 220, 311, 222 y 400.

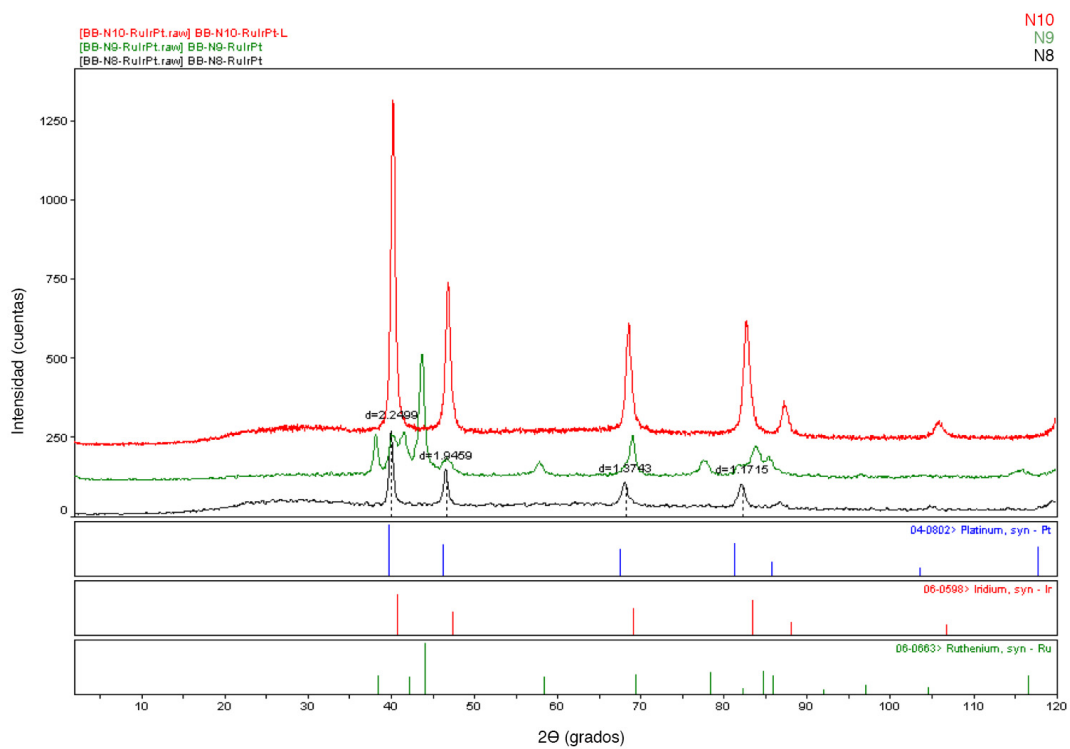


Figura 3.11: XDR para N8, N9 y N10.

En este último difractograma podemos ver todos los datos y compararlos con las tarjetas de los materiales, es claro que se aprecia, al menos, indicios de los picos de interferencia de cada uno de los elementos que se usaron en la síntesis.

3.0.2.3. SEM.

Los resultados obtenidos con SEM son una serie de imágenes que permite mirar la morfología y el crecimiento de los cristales de dichos materiales, con estas imágenes se puede determinar el tamaño de grano cualitativamente, además, se puede especular la organización de los cristales como un todo. Se inicia con una revisión de los materiales por separado.

Platino.

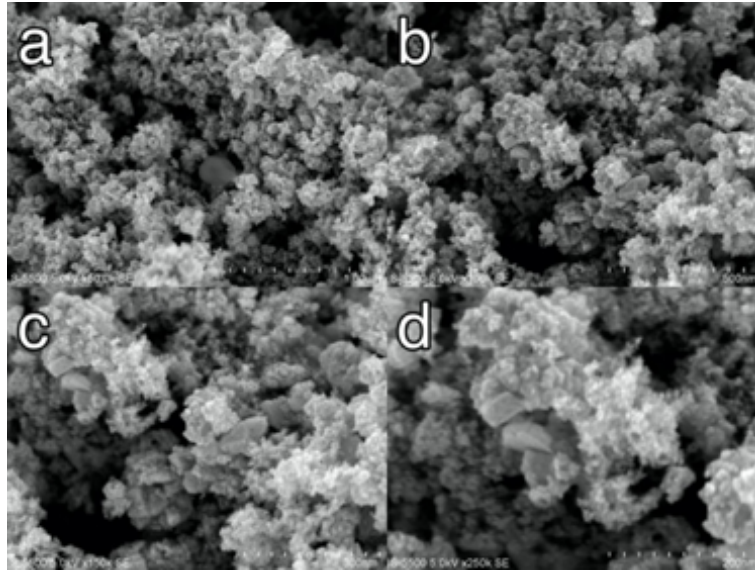


Figura 3.12: Fotografías SEM de Pt, a) 50 k, b) 100 k, c) 150 k y d) 250 k aumentos.

Rutenio.

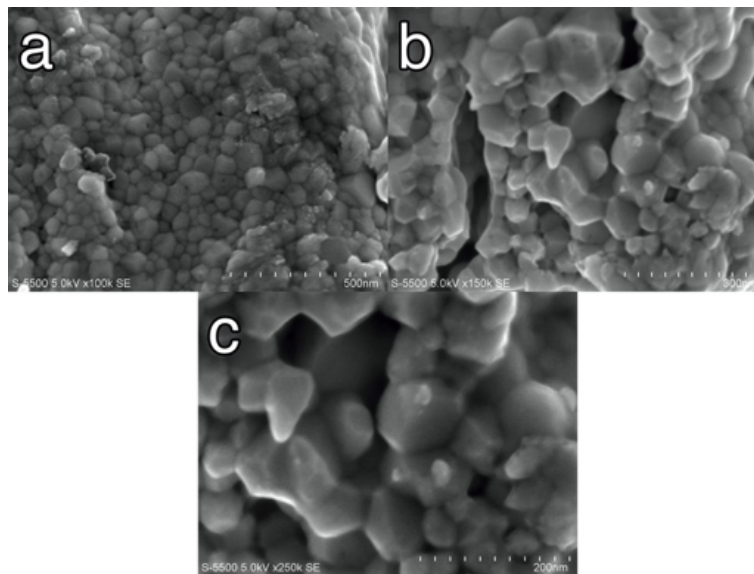


Figura 3.13: Fotografías SEM de Ru, a) 100 k, b) 150 k, c) 250 k aumentos.

Iridio.

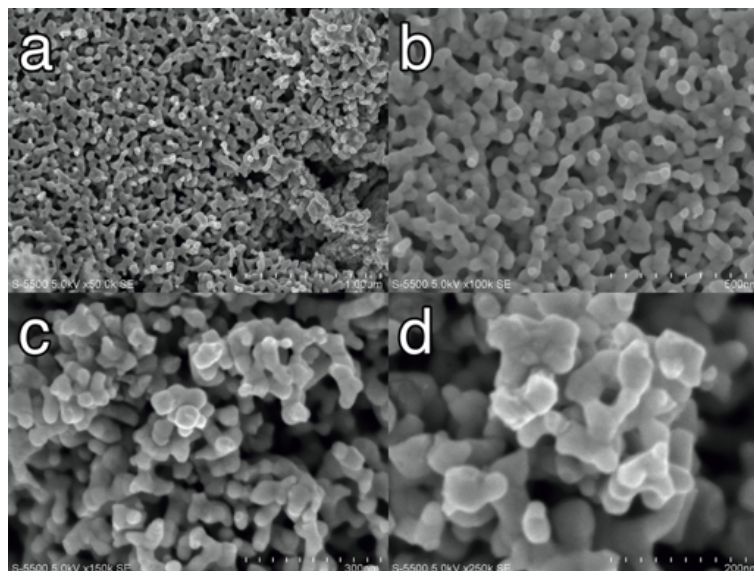


Figura 3.14: Fotografías SEM de Ir, a) 50 k, b) 100 k, c) 150 k y d) 250 k aumentos.

Para determinar el tamaño de grano se cuadrícularon las fotografías de 250 K aumentos y se observa que los tamaños de grano son: 25.16 ± 7.4 nm para Pt, 85.93 ± 30.68 nm para Ru y 93.27 ± 29.47 nm para Ir. Para una mejor visualización se hizo el cuadrículado de las microfotografías.

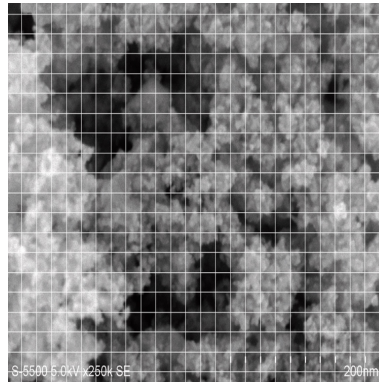


Figura 3.15: La imagen cuadriculada ayuda a calcular el tamaño de grano del Pt.

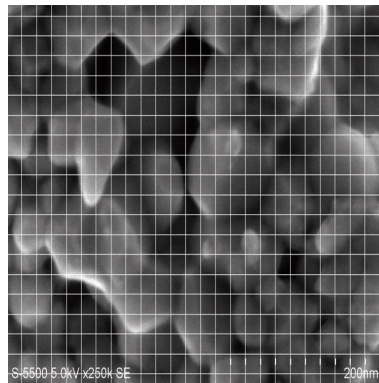


Figura 3.16: La imagen cuadriculada ayuda a calcular el tamaño de grano del Ru.

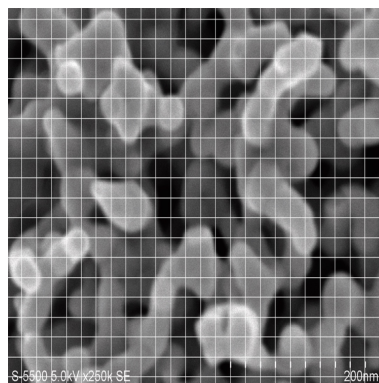


Figura 3.17: La imagen cuadriculada ayuda a calcular el tamaño de grano del Ir.

Se puede observar que el Pt tiene una forma grumosa con cristales que crecen a manera de grumos cúbicos, el rutenio tiene un crecimiento hexagonal amorfo y el iridio tiene una estructura cúbica más grande, un boceto de las estructuras de Pt, Ru e Ir puede ser útil para analizar las fotografías SEM.

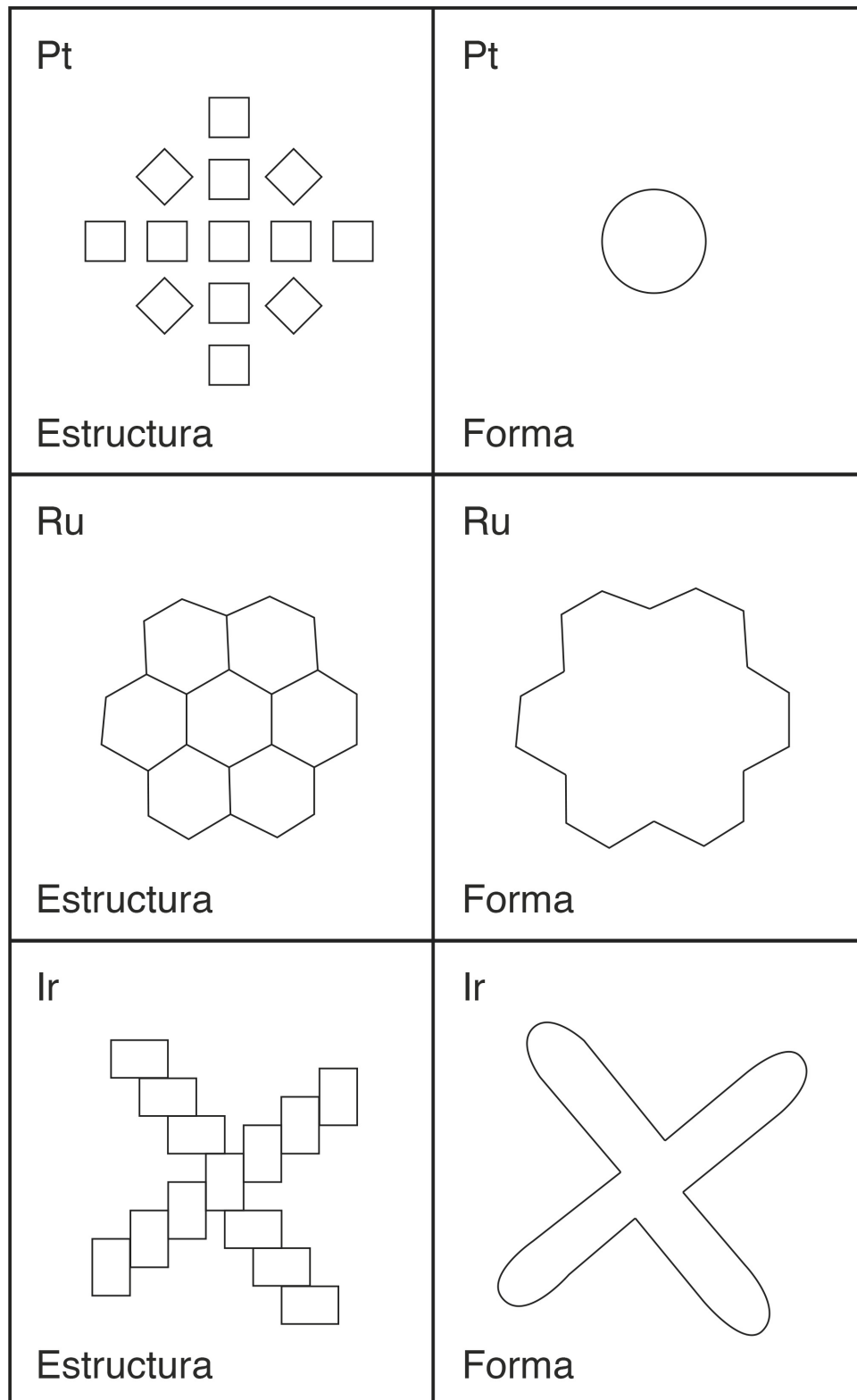


Figura 3.18: Boceto de las estructuras observadas en SEM.

Las fotografías SEM para N8, N9 y N10 se muestran a continuación.

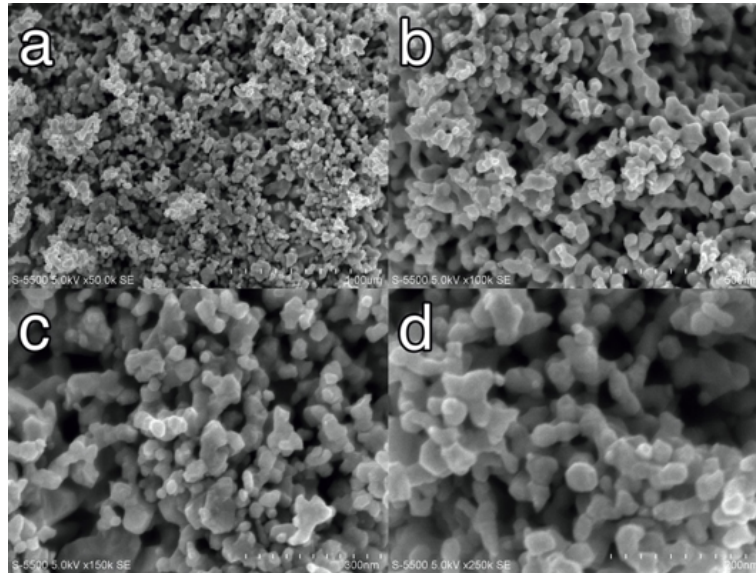


Figura 3.19: Fotografías SEM de N8, a) 50 k, b) 100 k, c) 150 k y d) 250 k aumentos.

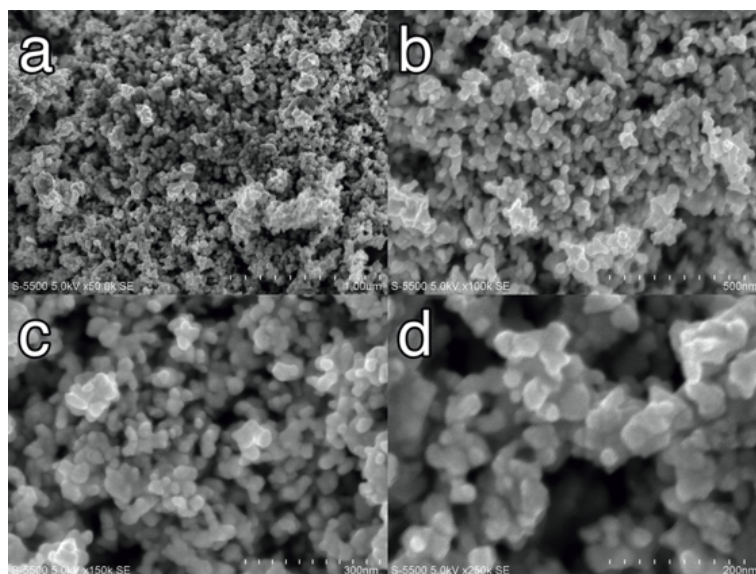


Figura 3.20: Fotografías SEM de N9, a) 50 k, b) 100 k, c) 150 k y d) 250 k aumentos.

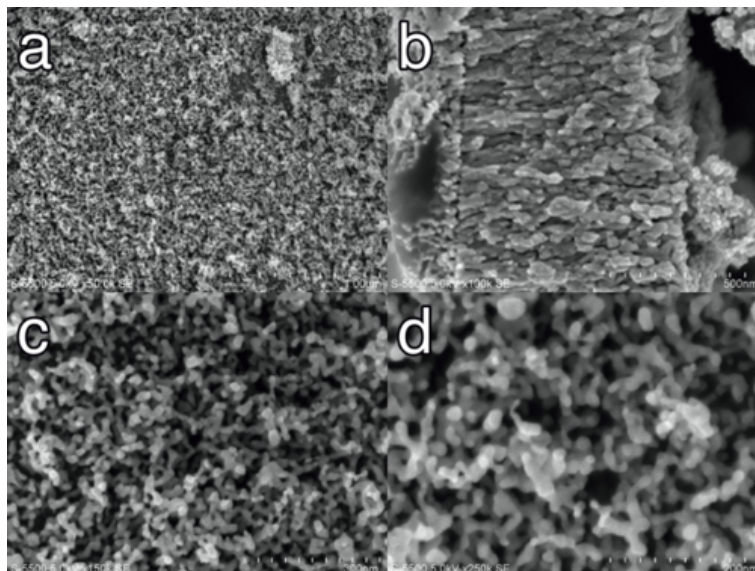


Figura 3.21: Fotografías SEM de N10, a) 50 k, b) 100 k, c) 150 k y d) 250 k aumentos.

En N8 se observa una similitud a platino por los aglomerados que se conservan a pesar de la síntesis, para N9 se identifica que, predomina la grumosidad del Pt y el crecimiento se da sobre hexágonos de Ru, el Ir se mantiene creciendo tanto en las caras de Ru como de Pt, finalmente para el material N10 ocurre un crecimiento particular, en la fotografía b) podemos ver un crecimiento muy ordenado, esto puede ser debido al apilamiento de cristales de Ir y Pt, el Ru forma aglomerados en diferentes regiones para dar nodos de crecimiento para dichas estructuras ordenadas.

Para mirar y comparar de manera más práctica las diferencias se puede hacer una matriz de imágenes.

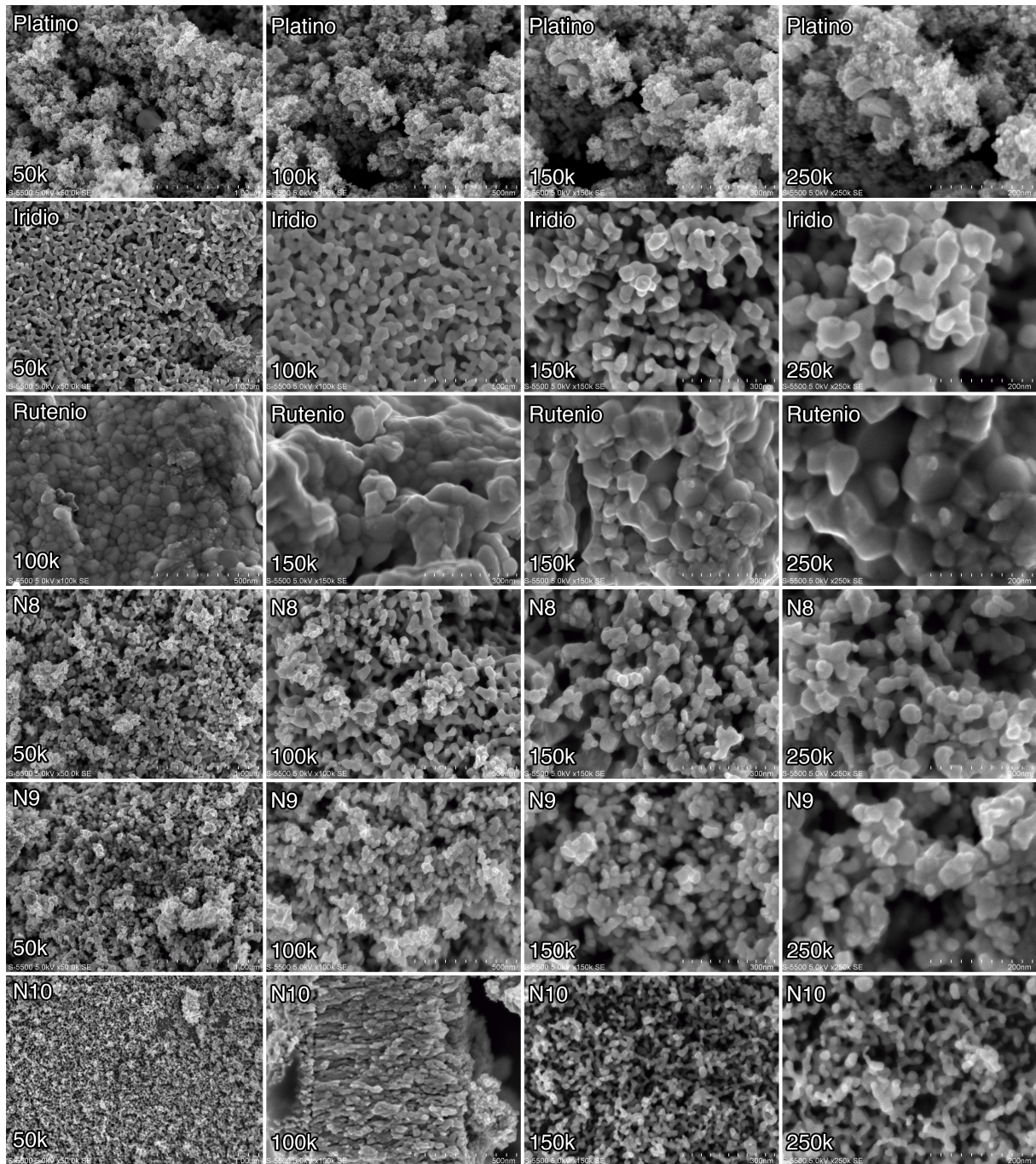


Figura 3.22: Fotografías SEM de N8, N9, N10, Pt, Ru e Ir.

Teniendo como referencia las estructuras sin combinar 3.18, se puede analizar cada una de las estructuras de los materiales N8, N9 y N10 para observar combinaciones e identificar posibles aleaciones, esto se muestra en las figuras 3.23, 3.24 y 3.25.

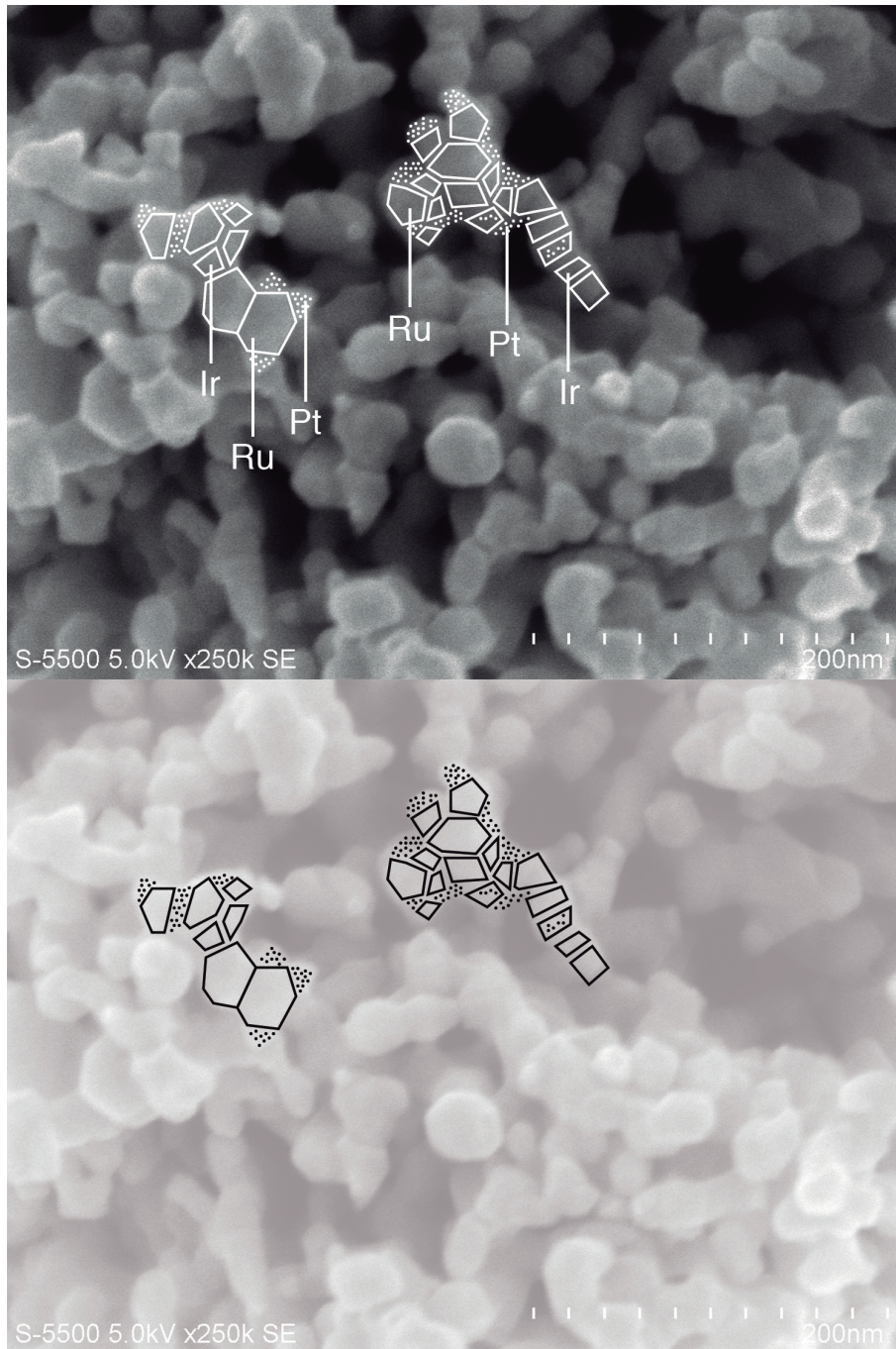


Figura 3.23: SEM de N8 con referencia a los bocetos de las estructuras de Pt, Ru e Ir.

Para N8 se muestra el crecimiento de cristales sobre una base de Ir con terminaciones en Pt, las tiras largas son debidas al Ru.

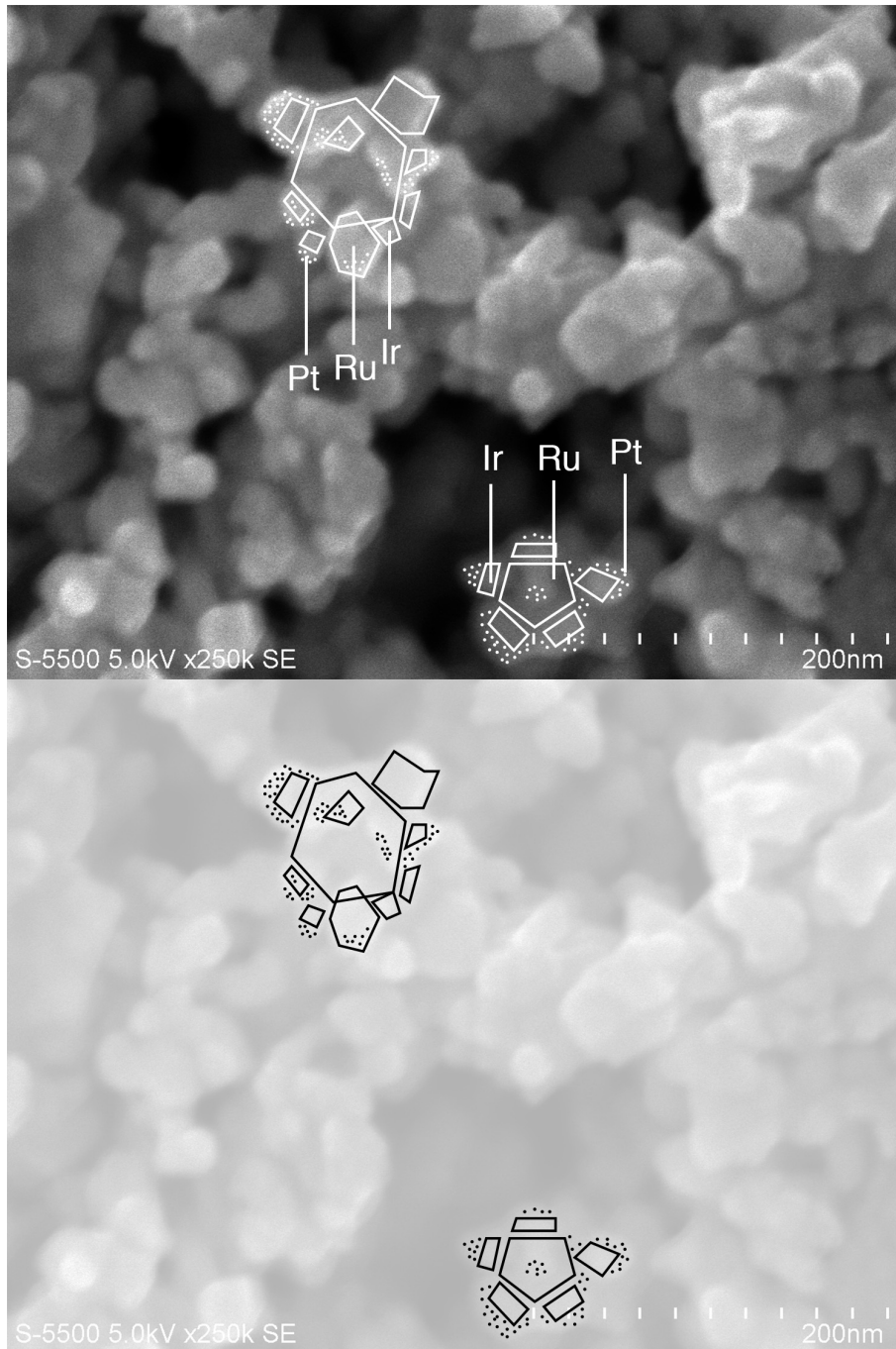


Figura 3.24: SEM de N9 con referencia a los bocetos de las estructuras de Pt, Ru e Ir.

En el material N9 se tiene el crecimiento de cristales sobre una base de Ru, esta da como resultado ramificaciones más gruesas debido a la unión de Ru e Ir, el Pt se pasa al final del Ir en intersecciones entre Ru e Ir.

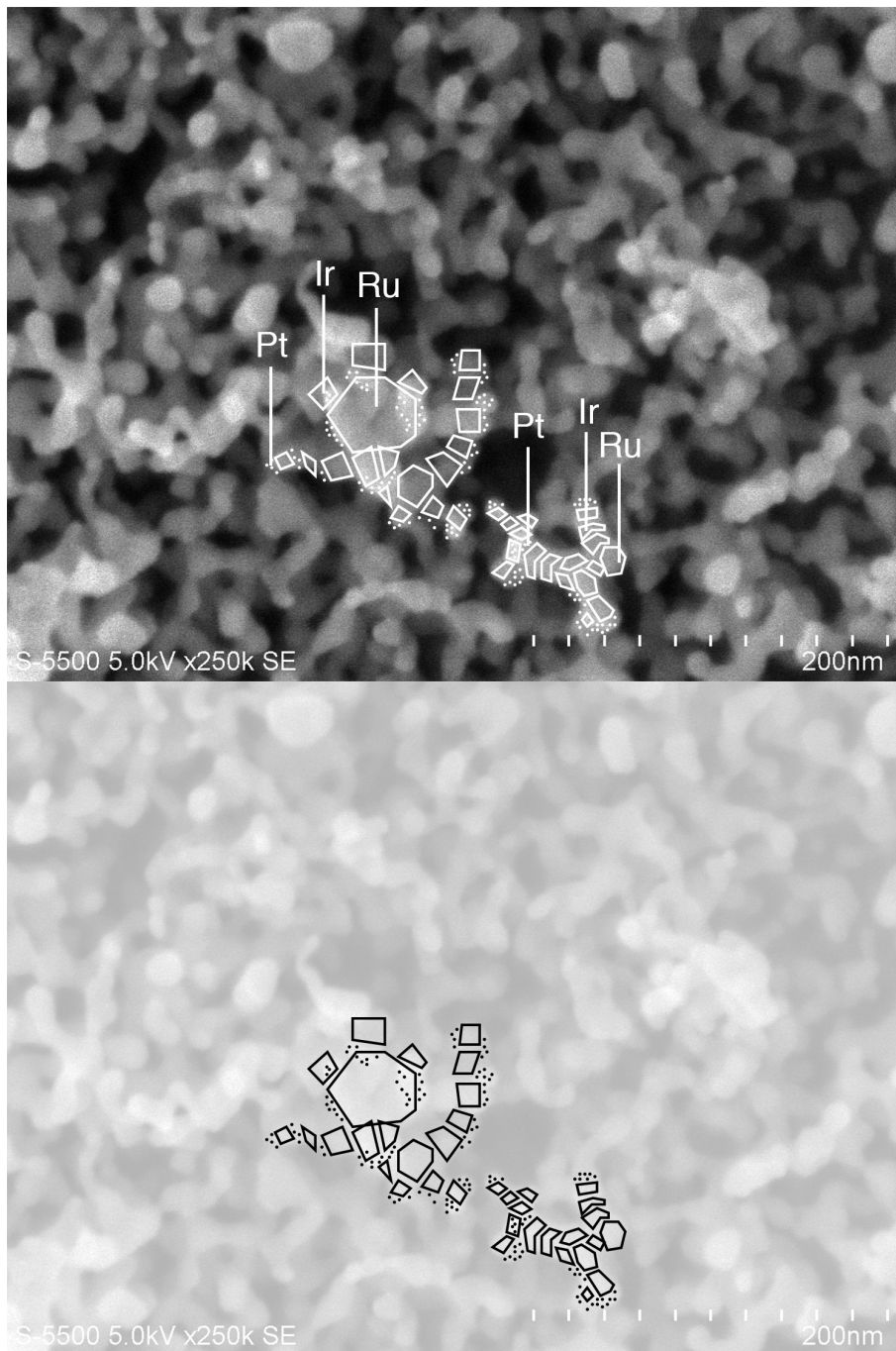


Figura 3.25: SEM de N10 con referencia a los bocetos de las estructuras de Pt, Ru e Ir.

Lo que se aprecia en la muestra N10, el crecimiento se da en una base de Ru e Ir, se forman cadenas con bifurcaciones, las tiras de Ir se dividen por uniones de Ru y el platino abunda en las intersecciones y finales de Ir.

Con una serie de imágenes cuadrículadas se calculó cuantitativamente el tamaño de granos para las muestras N8, N9 y N10. Para N8 se obtuvo 45.91 ± 19.17 nm, para N9 99.70 ± 30.57 nm y para N10 46.14 ± 24.44 nm, las incertidumbres son grandes ya que es difícil delimitar el inicio y el fin de cada grano en las fotografías, aun así, es una medida que da un orden de magnitud confiable.

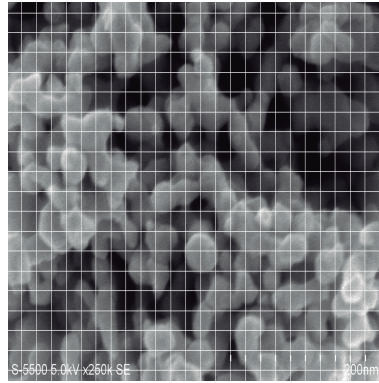


Figura 3.26: La imagen cuadrículada ayuda a calcular el tamaño de grano de N8.

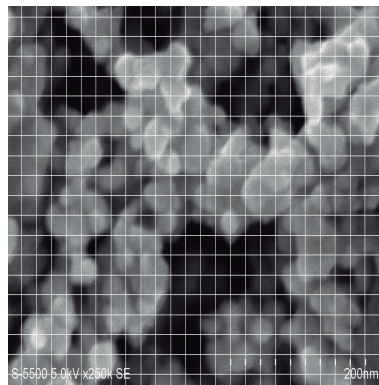


Figura 3.27: La imagen cuadrículada ayuda a calcular el tamaño de grano del N9.

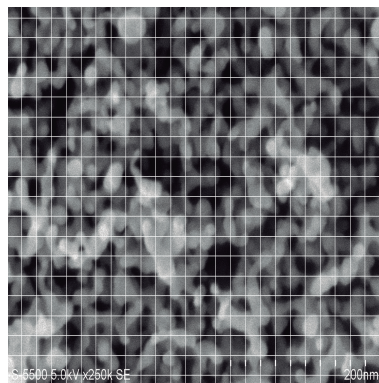


Figura 3.28: La imagen cuadrículada ayuda a calcular el tamaño de grano del N10.

3.0.3. Caracterización Electroquímica.

3.0.3.1. CV.

La voltametría cíclica muestra el comportamiento del material para producción de hidrógeno y oxígeno en un proceso de oxido reducción, se prepararon tintas para todos los materiales sintetizados así como de PtBlack comercial, Ir y Ru, estos materiales se obtuvieron por medio de pirólisis y se tomaron como referencia, las voltametrías son las siguientes.

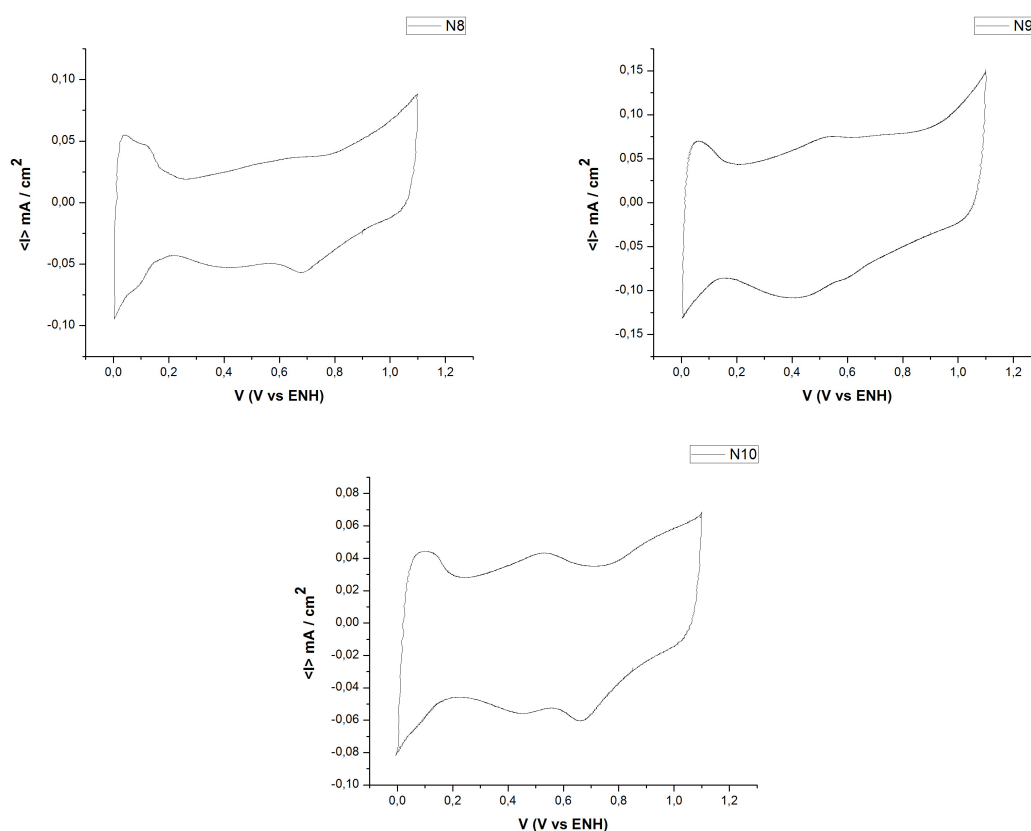


Figura 3.29: CV de Pt, Ru e Ir.

Podemos ver que el Ru y el Ir tienen una buena estabilidad ya que no presentan máximos o mínimos de oxidación y reducción tan claros como el Pt, el área que cubre la curva cerrada nos muestra la estabilidad del material, este cubre cierto gap de corriente, lo cual es preferible ya que lo que se busca al sintetizar nuevos materiales es que tengan una mayor corriente aprovechable.

La voltametría de los materiales es la siguiente.

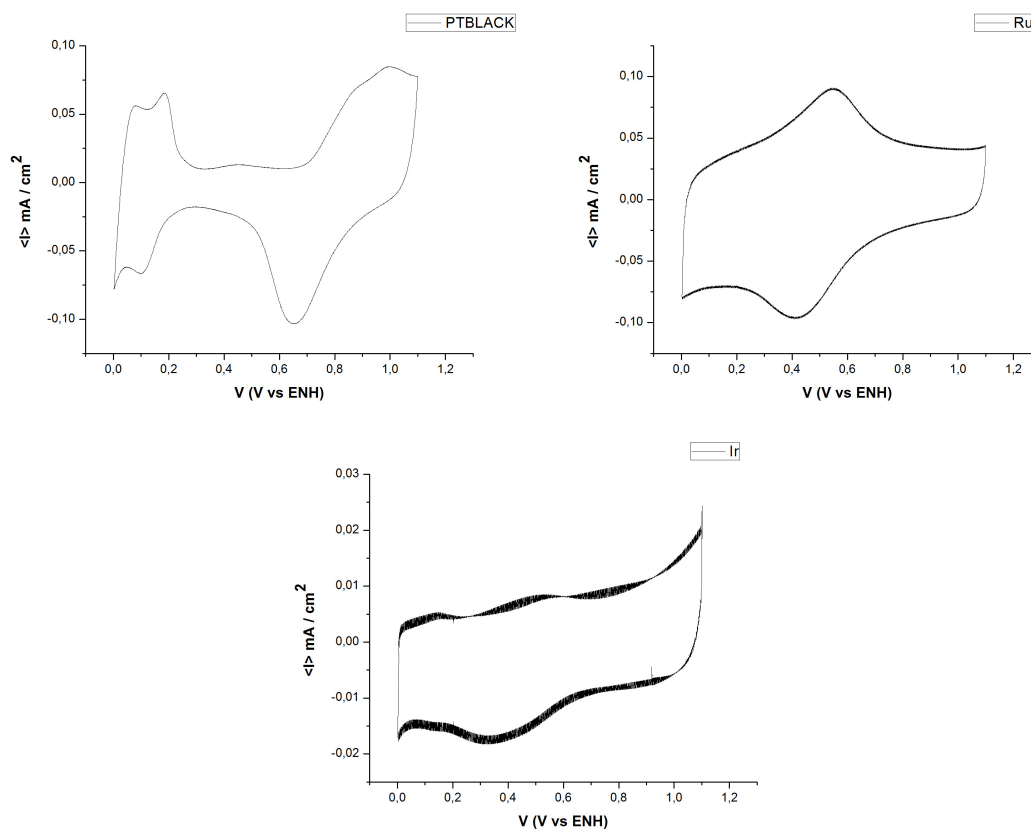


Figura 3.30: CV de N8, N9 y N10.

Una comparación más es la siguiente: para la muestra N8 se observa un comportamiento muy parecido al Pt, los dos máximos de reducción se atenuaron pero permanecen en el mismo voltaje, situación análoga sucede para los mínimos de oxidación. N9 presenta una envolvente con comportamiento de Ru, el máximo de reducción esta desvanecido y recorrido a potenciales cerca de 0.1 V, el mínimo de oxidación se recorrió a la izquierda muy cerca de 0.4 V, N10 propicia la aparición de los máximos y mínimos característicos del Pt pero otorgando un área más rectangular, es decir, un menor desgaste.

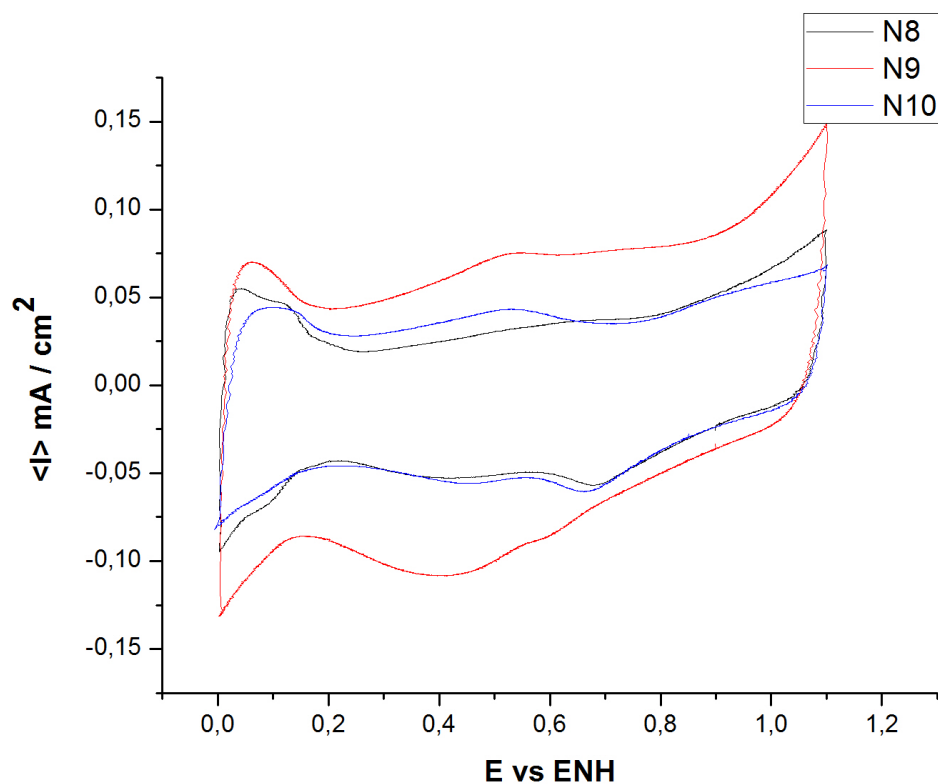


Figura 3.31: CV de N8, N9 y N10 juntas.

La voltametría de todos los materiales se muestra en la figura 3.31, se observa que N8 tiene un comportamiento más parecido al platino puesto que tiene los máximos y mínimos característicos del Pt más acentuados, N10 parece tener mayor estabilidad que N8, esto es evidente al notar que los máximos (o mínimos) son dilatados y atenuados, N9 tiene un área mayor, la doble capa electroquímica de N9 produce mayor área y mayor estabilidad pero pierde la forma de la clásica CV de Pt.

Una gráfica de Pt, Ru e Ir es útil para identificar las características y diferencias de los diferentes materiales, la grafica se muestra a continuación.

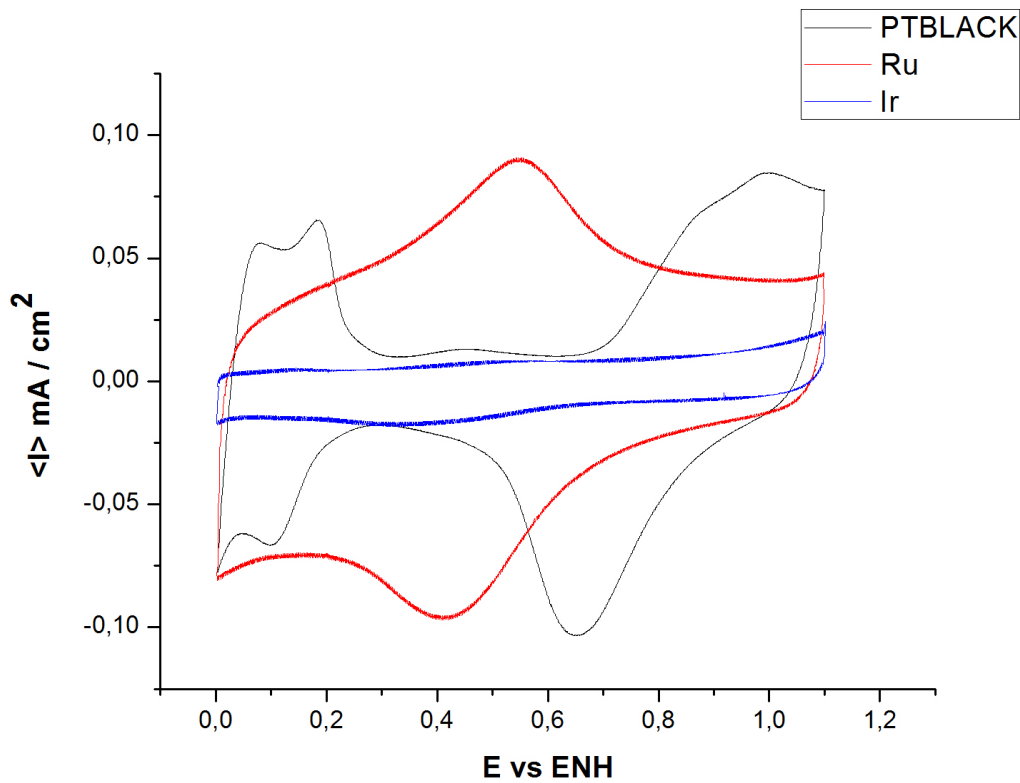


Figura 3.32: Se muestran los voltagramas de Pt, Ir y Ru obtenidos a 0.5 M de H_2SO_4 y una velocidad de 20 mV/s.

En el caso de la CV de Pt, según Valle [1] entre 0.95 y 1.1 V tenemos un pico que indica la creación de óxido de Pt, en 0.8 V el óxido creado en el proceso anterior se reduce en las reacciones opuestas, después, alrededor de 0.25 V se adsorbe una capa de hidrógeno en la superficie, y son visibles dos picos separados ya que el hidrógeno se adsorbe en la superficie del electrodo a través de dos procesos.

El hidrógeno se adsorbe primero a 275 mV en los sitios Pt (100) y luego a unos 100mV en Pt(110). Cerca de cero volts se detiene el barrido para evitar la producción de hidrógeno, y se inicia un nuevo ciclo pero en dirección contraria, avanzando a potenciales positivos, aproximadamente en los mismos voltajes de creación de la capa de hidrogeno se desorbe el mismo por medio de las reacciones opuestas, como se muestra en la figura 3.33.

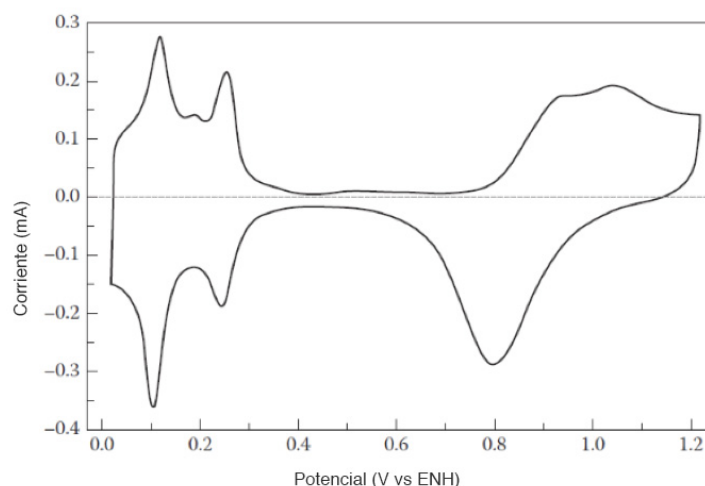


Figura 3.33: Modificación a la gráfica de Valle [1] donde se muestra una clásica CV de Pt.

Lo que pasa en los picos del rutenio entre potenciales de 0.4 a 0.9 es la aparición y transición entre Ru (III) y Ru (IV), los óxidos de Ru(III) se dan a potenciales menores de 0.4V, mientras que los óxidos de Ru (IV) se presentan a potenciales mayores a 1 V. [19]

En el caso de deposiciones, en rutenio, la deposición de plata se da a 0.55 V y la liberación del mismo sucede a 0.7 V, esto nos indica que el rutenio en esos potenciales tiene la capacidad de interactuar con otros metales con una fuerza de enlace parecida al grupo de metales como la plata (Grupo VIII B) como el Ir y el Pt. [20]

A pocos ciclos los comportamientos de adsorción y desorción no son tan notorios, estas reacciones son promovidas por un incremento en los ciclos, la desorción se acentúa al incrementar los ciclos y promueve otros picos debido a los adátomos que se depositaron tal vez en la corrida anterior en sentido negativo, al oxidarse estos átomos genera nuevos picos de adsorción.

Un pico indica que el óxido de Ru irreducible acumulado en la superficie del depósito exhibe características capacitivas. Este resultado muestra que es un buen material para formar una capa electroquímica estable, aunque la electroquímica del óxido de Ru también depende en gran medida de la historia de la preparación de óxido. [21]

Para el caso del Ir se ha informado que hasta 0.7 V de iridio en la película de óxido está presente en el estado Ir (III), a $0,7V < E < 1,2V$ se produce oxidación a Ir (IV), mientras que a $E \geq 1,5 V$ de iridio se encuentra un estado pentavalente. En consecuencia, la oxidación anódica de iridio a $0,4V < E < 0,8V$ debería producir una capa superficial de óxido de Ir (III) y la oxidación de iridio a $0,8V < E < 1,2V$ debería producir una capa de óxido de Ir (IV). [22]

Se puede decir que los picos de iridio no son claros debido a que se sintetizó por un tratamiento térmico a $500^{\circ} C$, sólo podemos observar el pico de 0.75 V [23], conforme los ciclos van aumentando el iridio se empieza a oxidar, esto hace que la doble capa electroquímica sea más constante. [2]

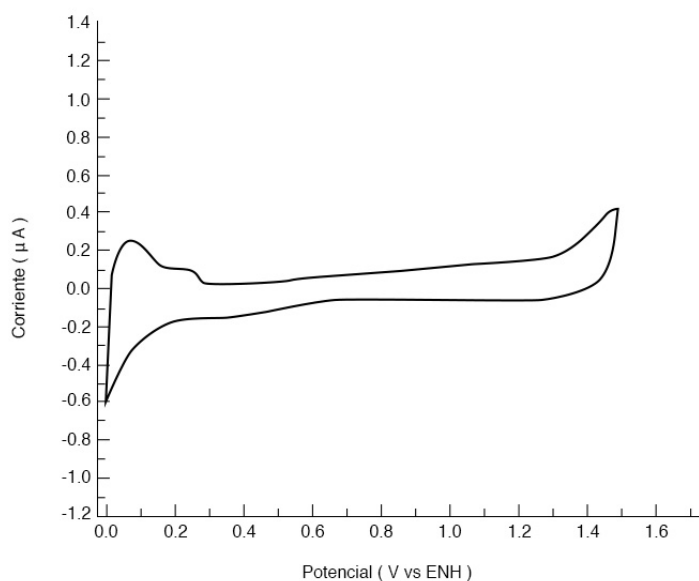


Figura 3.34: Aquí se muestra la CV de Ir tratado termicamente, es una modificación de Sawy [2].

Una revision mas extenuante fue realizada por Conway [3] donde utilizo electrodos de iridio, en ellos identico los siguientes pares de picos de adsorción (serigrafiados con H_i) y desorción (serigrafiados con O_i).

Máximos / mínimos	Potencial vs ENH.
H_1	0.08
H_2	0.115
H_3	0.27
H_4	0.3
O_1	0.1
O_2	0.18
O_3	0.54

Cuadro 3.2: Características de los procesos en Iridio.

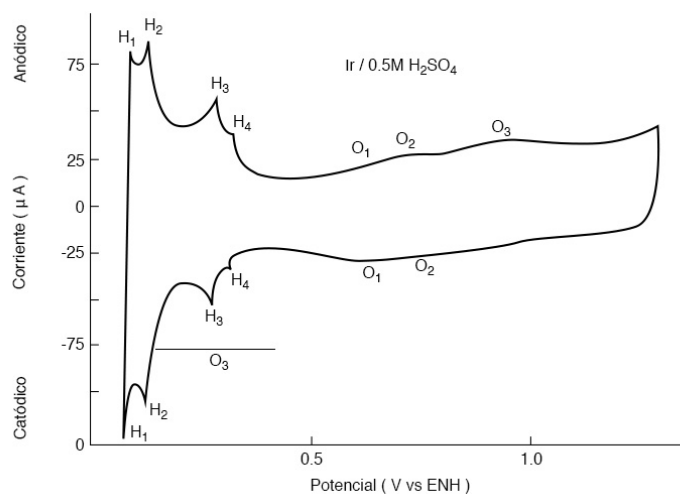


Figura 3.35: CV de Ir, aquí podemos ver las parejas de procesos de Ir [3], esta es una modificación de la original.

De aquí se concluye que en el caso de Ir y Ru no se tiene un comportamiento de parejas redox simétrico, pues en Ru la capa de oxido que se presenta durante los barridos ciclicos hace que no puedan reducirse fácilmente y regresar a los estados iniciales.

Para determinar que aporte tiene cada uno de los materiales, la siguiente matriz compara las diferentes permutaciones de CV entre los materiales sintetizados y las referencias.

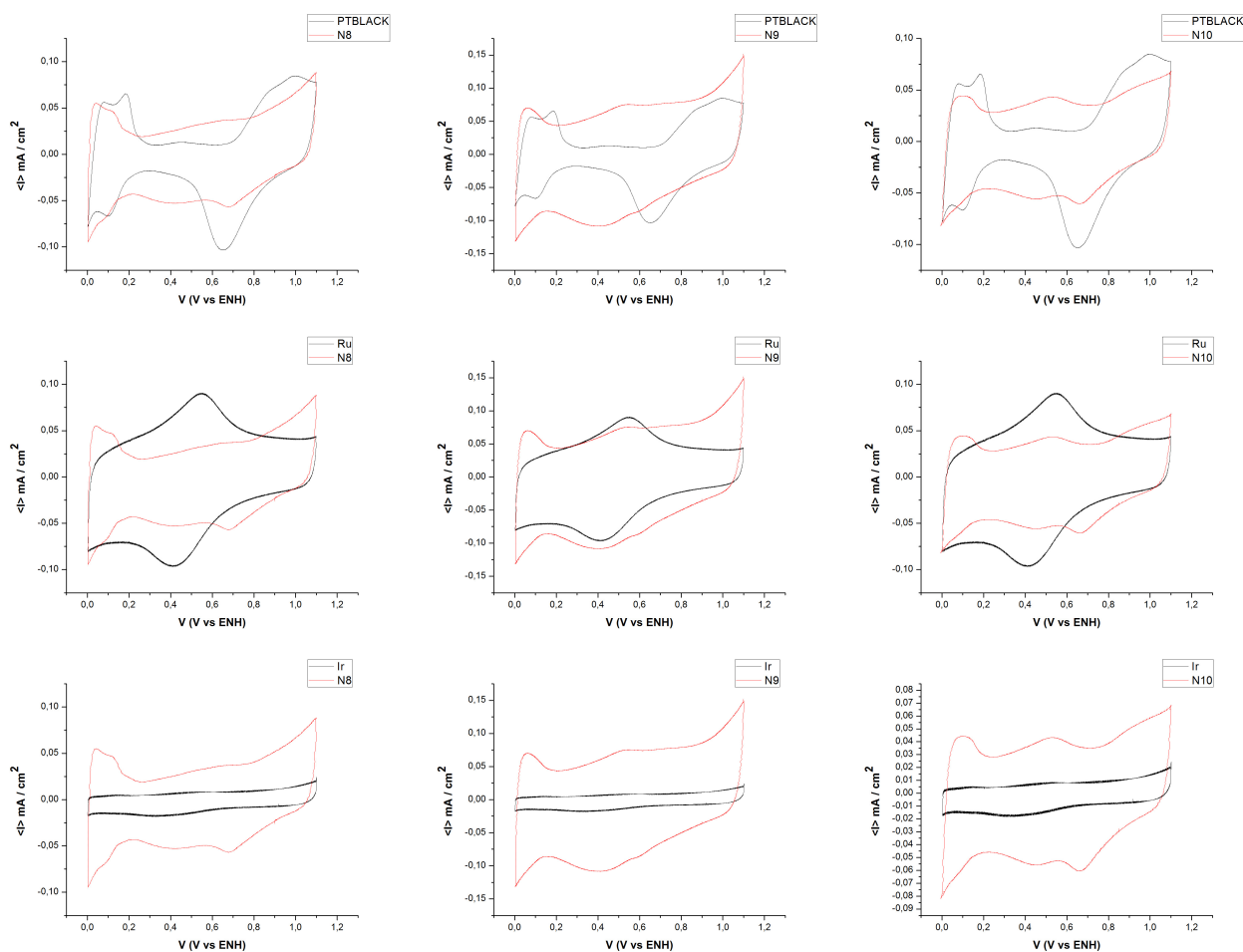


Figura 3.36: Matriz con las diferentes permutaciones de materiales sintetizados y las referencias.

Se puede concluir que el aporte de Iridio en forma solo es de estabilidad, reduce los máximos y mínimos de oxidación y reducción, básicamente es inerte ya que la voltametría muestra técnicamente solo el aporte de la doble capa electroquímica que se da entre la fase sólido líquido, evita el desgaste, el Platino ayuda a la producción de hidrogeno y oxigeno al ser el mejor catalizador de la reacción, en cuestión de graficas, el es responsable de los máximos y mínimos de oxidación y reducción, esto es importante para que sea un buen catalizador y el rutenio tiene la propiedad de incrementar la corriente producida, este comportamiento lo hereda a las diferentes composiciones, también se aprecia que el es responsable de los corrimientos en máximos y mínimos.

Muestra	Pico de desorción de H ₂	Pico de desorción de H ₂
N8	0.043 V	0.695 V
	0.119 V	0.381 V
	0.657 V	0.095 V
N9	0.064 V	0.598 V
	0.526 V	0.398 V
N10	0.06 V	0.591 V
	0.53 V	0.398 V

Cuadro 3.3: Máximos y mínimos de los materiales sintetizados.

3.0.3.2. LSV.

La voltametría de disco rotatorio (LSV) ayuda a conocer el proceso de transferencia electrónica con ayuda del análisis de la pendiente de Tafel, este es un parámetro que suele ser utilizado para evaluar electroquímicamente materiales junto con la densidad de corriente de intercambio. Las LSV para las muestras sintetizadas se muestran a continuación.

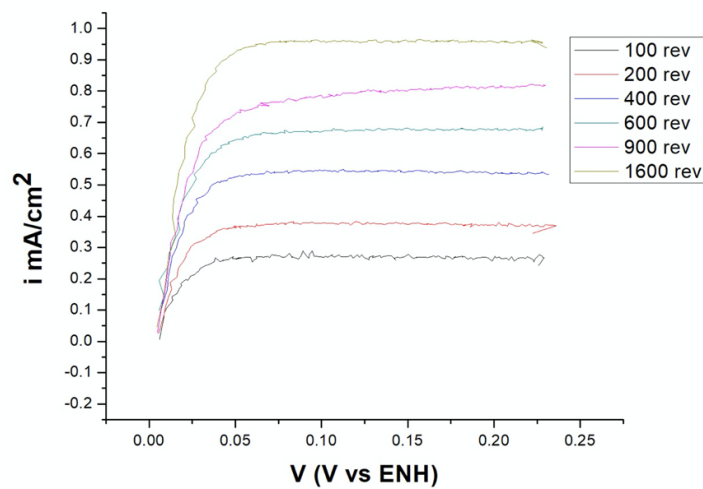


Figura 3.37: LSV de la muestra N8.

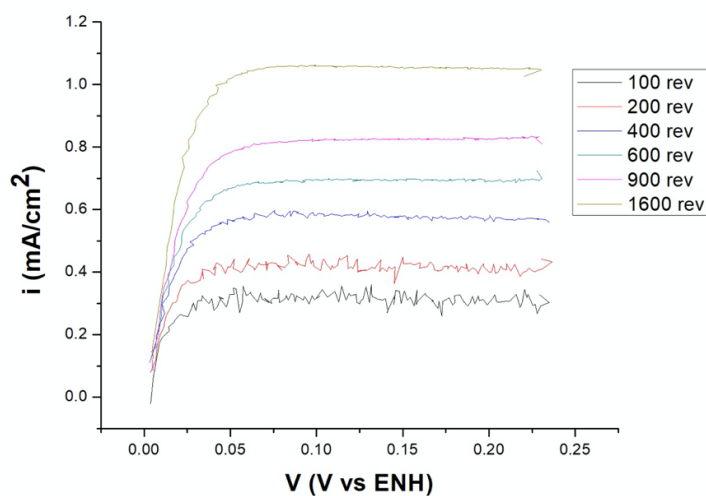


Figura 3.38: LSV de la muestra N9.

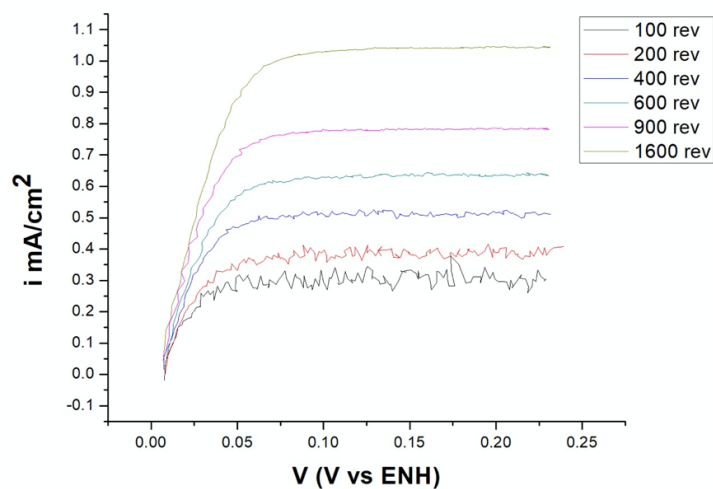


Figura 3.39: LSV de la muestra N10.

La corriente obtenida no sobrepasa 1.1 mA/cm^2 en ninguno de los casos. Este resultado obedece el teórico usando la ecuación de Levich [24] que esta dada por:

$$i_d = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0\omega^{1/2} \quad (3.1)$$

donde los parámetros $D = 3,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\nu = 1,07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $F = 96485 \text{ C/mol}$ y $C_0 = 7,14 \times 10^{-4} \text{ M}$, $n = 2$ son los indicados para este caso de estudio. [25, 26]

Las graficas de Koutecky-Levich son las siguientes.

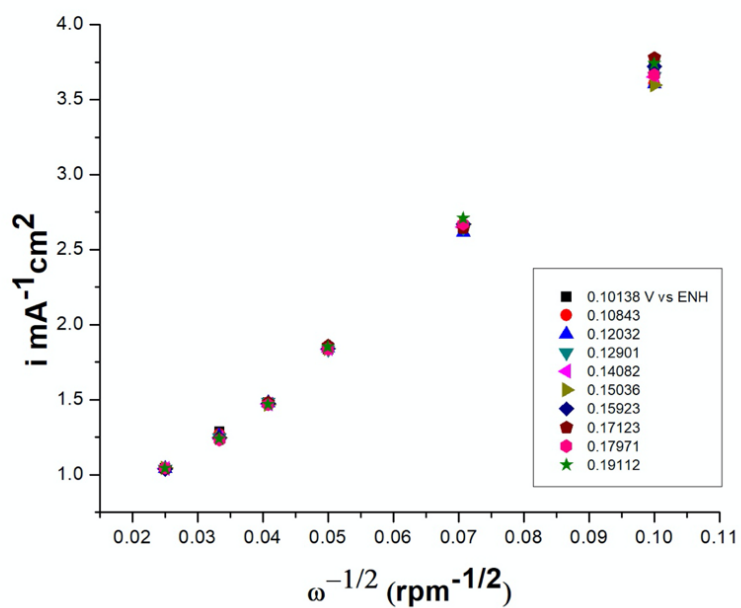


Figura 3.40: Gráfica de Koutecky-Levich de N8, para revoluciones entre 900 y 1600 se observa que la corriente para diferentes voltajes casi no cambia.

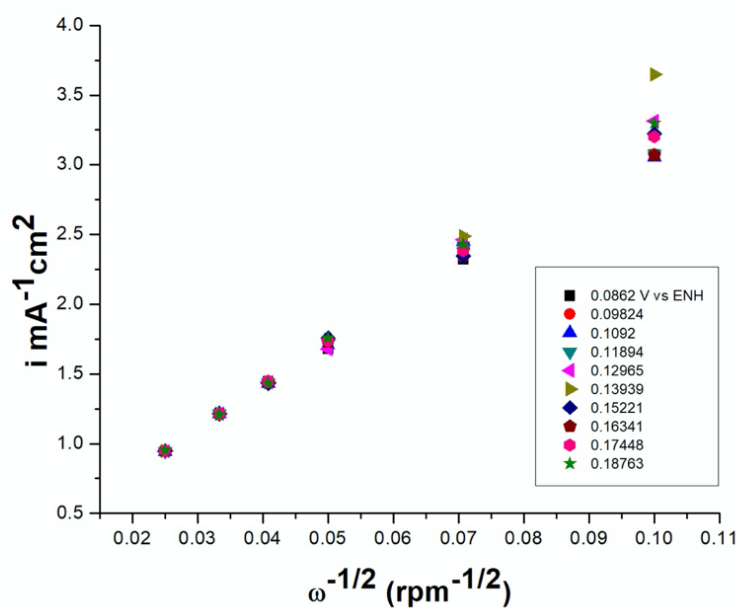


Figura 3.41: Gráfica de Koutecky-Levich de N9, la tendencia de N9 al incrementar la rotación es una estabilidad en la corriente, de menor magnitud que en N8 por lo que se refiere a una transición de electrones menor.

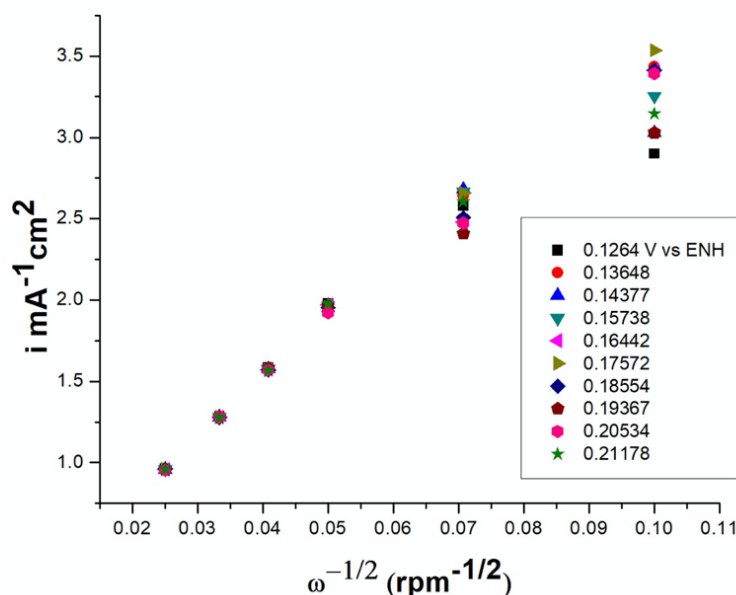


Figura 3.42: Gráfica de Koutecky-Levich de N10, se presenta una dispersión al incrementar la rotación, esta parece muy grande por lo que pueden estar ocurriendo diferentes mecanismos de transferencia de electrones.

En este caso se presenta una dispersión al incrementar la rotación, esta parece muy grande por lo que pueden estar ocurriendo diferentes mecanismos de transferencia de electrones, aun así predominan los procesos rápidos, se obtuvo por EDS y Rayos X que N10 tiene mayor presencia de Ir, así que se puede suponer que una disminución en los procesos de reacción puede deberse a este.

La transferencia de electrones corresponde a un modelo de Heyrovsky-Volmer [27] ya que en la gráfica podemos observar que el comportamiento tiende a tener una pendiente más pronunciada, esto sugiere que la reacción sucede de forma muy rápida.

3.0.3.3. Parámetros cinéticos.

Los parámetros cinéticos obtenidos para cada uno de los materiales son los reportados en la tabla 3.4.

Material	b mV/dec	α	i_0 mA
N8	36.794	0.996	0.99
N9	49.121	0.995	0.99
N10	34.665	0.996	0.99
PtBlack	36.835	0.996	0.99

Cuadro 3.4: Parámetros cinéticos obtenidos para los materiales sintetizados y el Pt comercial usado.

Los resultados obtenidos son comprables a lo reportado en la literatura, para compuestos que contienen platino se reportan valores de pendiente de tafel de 30 y 31.58 además de que la densidad de corriente también resulta muy cerca de 1. [28–30]

Existe un criterio para definir que tipo de mecanismos están sucediendo en la superficie del material, para Pt (110) la pendiente de tafel se reporta con 28 mV/dec que indica un proceso de Tafel-Volmer, para Pt (100) la pendiente sube a 37 mV/dec y hasta 112 mV/dec que se asocia a un proceso Heyrovsky-Volmer y para Pt (111) la pendiente regularmente ronda los 74 mV/dec y en este caso se cobinan ambos procesos. [27]

Con esta referencia se puede concluir que en los materiales sintetizados ocurre la reacción en Pt (100) con un proceso de Heyrovsky-Volmer, ya que las pendientes de tafel rondan entre 36 y 49 mV / dec.

Para metales preciosos, la actividad HOR / HER se escala de la siguiente manera según Durst [31] $Pt > Ir \gg Rh > Pd$. Los coeficientes de transferencia anódica y catódica son similares para todos estos metales cuando son soportados en carbón, al igual que en este estudio.

Capítulo 4

Conclusión.

Se sintetizaron mediante pirólisis 3 materiales electrocatalíticos para la producción de hidrógeno en medio ácido con la siguiente estequiometría, $Pt_{2,5}Ru_{0,5}Ir_{0,5}$ N8, $Pt_{2,5}Ru_{4,5}Ir_{0,5}$ N9 y $Pt_{2,5}Ru_{0,5}Ir_{4,5}$ N10. Se realizaron estudios de voltametría cíclica de donde se logró localizar los picos de óxido reducción según la tabla 3.3. A partir de estudio de voltametría de disco rotatoria se obtuvieron pendientes de tafel de 36.794 para N8, 49.121 para N9 y 34.665 para N10, de la microscopía se concluyó que el tamaño de grano ronda los 45.91 nm, 99.70 nm y 46.14 nm para N8, N9 y N10 respectivamente, y se encontraron las fases de Ir-Pt e Ir-Ru en algunas de las muestras, las proporciones finales fueron $Pt_{3,33}Ru_{2,19}Ir_0$ para N8, $Pt_{2,45}Ru_{5,4}Ir_0$ para N9 y $Pt_{2,76}Ru_{,7}Ir_{4,05}$ para N10.

En la búsqueda de la mejor de las proporciones para este fin se concluye que la proporción N10 resulta la más eficiente ya que muestra estabilidad según las voltametrías cíclicas, además, mantiene pares redox observables que indican que no se están depositando óxidos en la superficie que alteren la actividad catalítica, el EDS muestra que es la única muestra con indicios de todos los materiales que se busca estén en la aleación, además de que SEM muestra que su agrupamiento tiene una forma que a pesar de ser grumosa mantiene una alta área de contacto y la pendiente de tafel es muy cercana a la del platino sin ser platino puro, es decir, tenemos un material con comportamiento catalítico de platino sin un alta carga del mismo.

Para mejorar los resultados obtenidos se recomendaría dejar pasar más tiempo en una atmósfera reductora a los materiales al sintetizarlos, mantener un mejor control de la temperatura, realizar los estudios con electrodos calibrados más minuciosamente, además, se pueden sintetizar los materiales desde un principio con un soporte como Vulcan para ver si esto mejora el comportamiento catalítico.

Apéndice A

Cantidades pesadas en la síntesis.

Para obtener el las proporciones en cada una de las muestras N8, N9 y N10 primero se calcularón los pesos moleculares de cada sal y se obtvo el aporte de cada elemento de interes, en este caso Pt, Ru e Ir, deues se uso una clásica regla de tres para determinar los gramos correspondientes a la proporción. Los calculos se muestran a continuación:

Partiendo de la formula de la sal de Pt ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) se hace una tabla con los pesos atómicos para determinar el peso de la molécula.

Elemento	Peso molecular	Cantidad de átomos	Aporte (UMAS)
H	1.008	2	2.016
Pt	195.08	1	195.08
Cl	35.45	6	212.7
H	1.008	12	12.096
O	15.999	6	95.994
		Peso total	517.886 g/mol

Y la cantidad de Pt en la molécula es:

$$\frac{195,08}{517,886} \times 100 \% = 37,66 \% \text{ de Pt} \quad (\text{A.1})$$

En el caso de la sal con Ru ($RuCl_3 \times H_2O$).

Elemento	Peso molecular	Cantidad de átomos	Aporte (UMAS)
Ru	101.07	1	101.07
Cl	35.45	3	106.35
H	1.008	1	1.008
O	15.999	1	15.999
		Peso total	224.427 g/mol

Y la cantidad de Ru en la molécula es:

$$\frac{101,07}{224,427} \times 100 \% = 45,034 \% \text{ de Ru} \quad (\text{A.2})$$

Análogamente para la sal con Ir ($IrBr_3 \times H_2O$).

Elemento	Peso molecular	Cantidad de átomos	Aporte (UMAS)
Ir	192.22	1	192.22
Br	79.904	3	239.712
H	1.008	1	1.008
O	15.999	1	15.999
		Peso total	448.939 g/mol

Y la cantidad de Ir en la molécula es:

$$\frac{192,22}{448,939} \times 100 \% = 42,816 \% \text{ de Ir} \quad (\text{A.3})$$

Partiendo de la cantidad de sustancia en cada una de las sales definimos las cantidades a pesar, estas deben cumplir las proporciones que son N8 $Pt_{2,5}Ru_{0,5}Ir_{0,5}$, N9 $Pt_{2,5}Ru_{4,5}Ir_{0,5}$ y N10 $Pt_{2,5}Ru_{0,5}Ir_{4,5}$, ya que la cantidad de Pt no varía en las muestras se dejara fija. Priemreo se determinara la unidad de medida usando la cantidad fija de Pt.

$$1 \text{ mg de } H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O \longrightarrow 37,66 \% \text{ de Pt} \quad (\text{A.4})$$

$$250 \text{ mg de } H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O \longrightarrow 94,15 \% \text{ de Pt} \quad (\text{A.5})$$

$$\longrightarrow 94,15 \text{ mg de Pt} \quad (\text{A.6})$$

Asi se dice que 37.66 mg son una unidad y se pueden obtener las demás proporciones.

$$37,66 \text{ mg} \longrightarrow 1 \text{ unidad} \quad (\text{A.7})$$

$$18,83 \text{ mg} \longrightarrow 0,5 \text{ unidades} \quad (\text{A.8})$$

$$169,47 \text{ mg} \longrightarrow 4,5 \text{ unidades} \quad (\text{A.9})$$

Y con una regla de tres simple y con la trasformacion de porcentaje a mg (*porcentaje entre 100 = mg*)

$$1 \text{ mg de } RuCl_3 \times H_2O \longrightarrow 0,45034 \text{ mg de Ru} \quad (\text{A.10})$$

$$41,812 \text{ mg de } RuCl_3 \times H_2O \longrightarrow 18,83 \text{ mg de Ru} \quad (\text{A.11})$$

y

$$1 \text{ mg de } IrBr_3 \times H_2O \longrightarrow 0,42816 \text{ mg de Ir} \quad (\text{A.12})$$

$$43,97 \text{ mg de } IrBr_3 \times H_2O \longrightarrow 18,83 \text{ mg de Ir} \quad (\text{A.13})$$

Con estos resultados podemos concluir que para las proporciones de N8 $Pt_{2,5}Ru_{0,5}Ir_{0,5}$ se debe pesar 41.812 mg de $RuCl_3 \times H_2O$, 43.97 mg de $IrBr_3 \times H_2O$ y 250 mg de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.

Para obtener los pesos de Ru de N9 se hace un procedimiento similar.

$$1 \text{ mg de } RuCl_3 \times H_2O \longrightarrow 0,45034 \text{ mg de Ru} \quad (\text{A.14})$$

$$376 \text{ mg de } RuCl_3 \times H_2O \longrightarrow 169,47 \text{ mg de Ru} \quad (\text{A.15})$$

Con estos resultados podemos concluir que para las proporciones de N9 $Pt_{2,5}Ru_{4,5}Ir_{0,5}$ se debe pesar 376 mg de $RuCl_3 \times H_2O$, 43.97 mg de $IrBr_3 \times H_2O$ y 250 mg de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.

Finalmente para los pesos de N10 se procede de la misma forma.

$$1 \text{ mg de } H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O \longrightarrow ,3766 \text{ mg de Pt} \quad (\text{A.16})$$

$$250 \text{ mg de } H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O \longrightarrow 94,15 \% \text{ de Pt} \quad (\text{A.17})$$

$$1 \text{ mg de } RuCl_3 \times H_2O \longrightarrow 0,45034 \text{ mg de Ru} \quad (\text{A.18})$$

$$41,812 \text{ mg de } RuCl_3 \times H_2O \longrightarrow 18,83 \text{ mg de Ru} \quad (\text{A.19})$$

$$1 \text{ mg de } IrBr_3 \times H_2O \longrightarrow 0,42816 \text{ mg de Ir} \quad (\text{A.20})$$

$$395 \text{ mg de } IrBr_3 \times H_2O \longrightarrow 169,47 \text{ mg de Ir} \quad (\text{A.21})$$

Con estos resultados podemos concluir que para las proporciones de N10 $Pt_{2,5}Ru_{0,5}Ir_{4,5}$ se debe pesar 41.812 mg de $RuCl_3 \times H_2O$, 395 mg de $IrBr_3 \times H_2O$ y 250 mg de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.

Apéndice B

Nociones Electroquímicas.

La ecuación de Tafel empírica esta dada por:

$$\eta = a + b \log(j)$$

Donde η es el sobrepotencial medido entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, generalmente se reporta contra el electrodo normal de hidrógeno, j denota la densidad de corriente y b es la pendiente de tafel. Teóricamente, la ecuación para obtener el sobrepotencial es:

$$j = j_0 \{ \exp(-\alpha f \eta) - \exp[(1 - \alpha) f \eta] \}$$

Conocida como la ecuación de Butler-Volmer, donde α es el coeficiente de intercambio, f denota F/RT (F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura en grados kelvin) y j_0 es la densidad de corriente de intercambio.

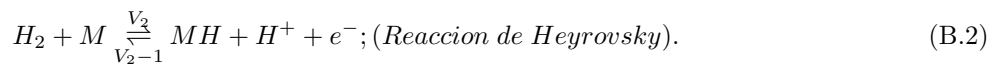
Combinando ambas ecuaciones por lógica de interpretación de los miembros de las mismas se obtiene. [27]

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln(j_0) - \frac{RT}{\alpha F} \ln(j)$$

La cinética y el mecanismo de HOR se han estudiado con mayor frecuencia en soluciones ácidas. El mecanismo aceptado del HOR está formado por:



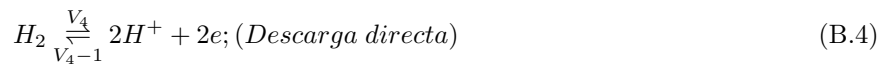
o también



que son pasos de adsorción, seguidos de una ruta de descarga del átomo de hidrógeno absorbido dada por:



Para un material de electrodo y electrolito dados, las velocidades de reacción (1) y (2) pueden ser bastante diferentes, y el mecanismo puede formarse de manera preponderante por los pasos de Tafel / Volmer o, alternativamente, por los pasos de Heyrovsky / Volmer. Otra posibilidad menos probable es que las tasas de todas las reacciones estén cercanas entre sí, de modo que se considere un mecanismo concertado, es decir: [25]



El coeficiente de transferencia.

El coeficiente de transferencia es una medida de la simetría de la barrera de energía, la figura B.1 ilustra la situación.

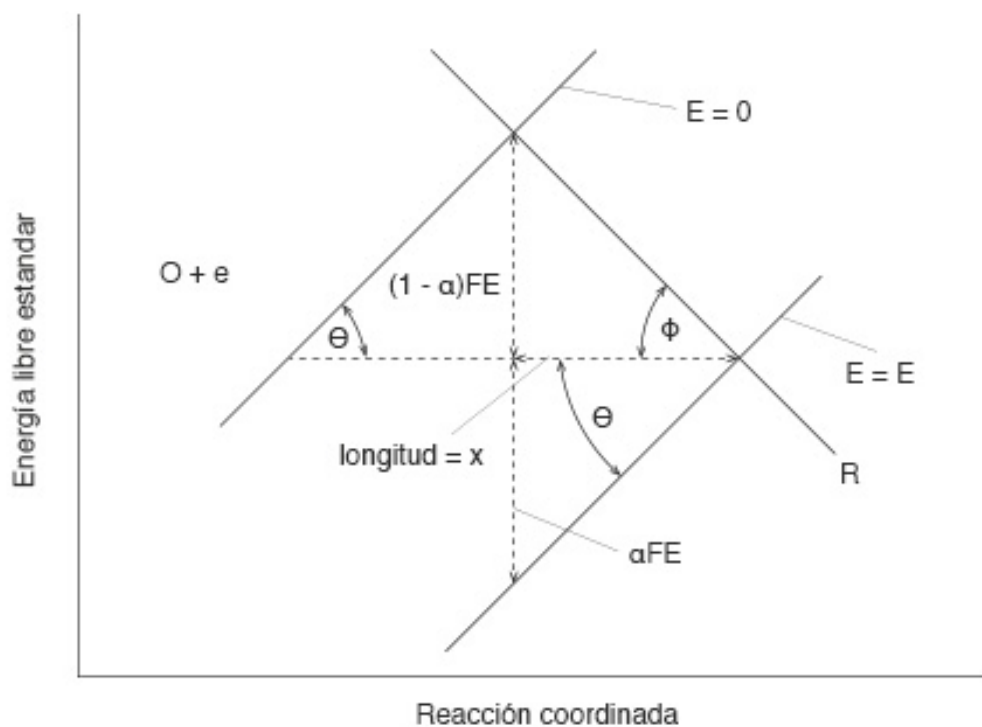


Figura B.1: Ejemplificación de las barreras de energía en una reacción química.

Con un análisis geométrico se puede seguir la siguiente deducción para el coeficiente de transferencia.

$$\tan\theta = \frac{\alpha FE}{x} \quad \tan\phi = \frac{(1-\alpha)FE}{x}$$

$$\frac{\tan\theta}{\tan\phi} = \frac{\frac{\alpha FE}{x}}{\frac{(1-\alpha)FE}{x}} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$$

$$(1-\alpha)\tan\theta = \alpha\tan\phi$$

$$\tan\theta - \alpha\tan\theta = \alpha\tan\phi$$

$$\tan\theta = \alpha\tan\phi + \alpha\tan\theta$$

$$\tan\theta = \alpha(\tan\phi + \tan\theta)$$

$$\alpha = \frac{\tan\theta}{\tan\phi + \tan\theta}$$

Si $\theta = \phi$ entonces:

$$\alpha = \frac{\tan\theta}{2\tan\phi} = 1/2$$

El máximo coeficiente de transferencia es 1, las graficas ejemplifican diferentes valores del mismo.

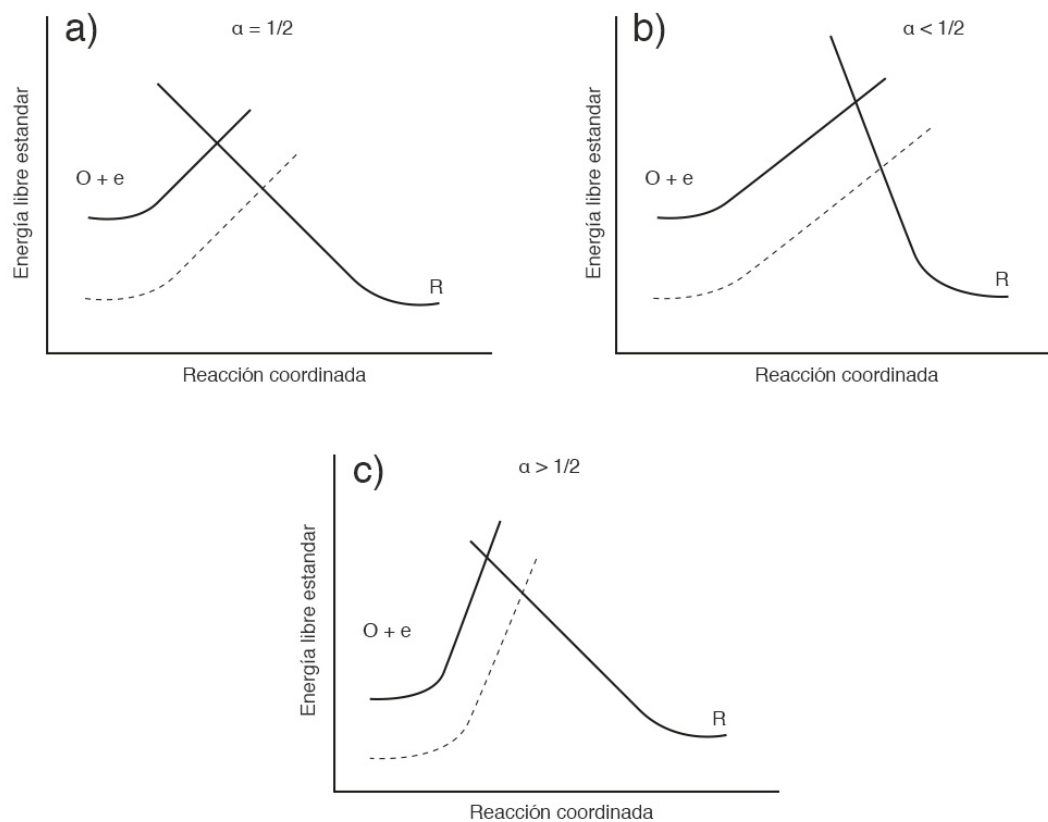


Figura B.2: Gráficos de diferentes valores de α , en a) la reacción esta coordinada, b) la energía libre se recorre hacia la reducción, c) la energía libre hacia la oxidación.

Bibliografía

- [1] Francesco Valle. *Electrocatalyst degradation in high temperature PEM fuel cells*. PhD thesis, 04 2015.
- [2] Ehab N El Sawy and Viola I Birss. Nano-porous iridium and iridium oxide thin films formed by high efficiency electrodeposition. pages 8244–8252, 2009.
- [3] B E Conway. AND BULK PROCESSES AT OXIDIZED IRIDIUM STAGE AND TRANSITION TO REVERSIBLE OXIDE FILM BEHAVIOUR.
- [4] Qi Feng, Xiao À Zi, Gaoyang Liu, Bing Wei, Zhen Zhang, Hui Li, and Haijiang Wang. Review article A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 366:33–55, 2017.
- [5] Marcelo Carmo and David L Fritz. A comprehensive review on PEM water electrolysis. 8(1), 2013.
- [6] D C Marti. Performance of a PEM electrolyzer using RuIrCoO x electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. 8:2–8, 2013.
- [7] Qian Liu, Shuang Gu, and Chang Ming. Electrodeposition of nickel e phosphorus nanoparticles fi lm as a Janus electrocatalyst for electro-splitting of water. *Journal of Power Sources*, 299:342–346, 2015.
- [8] Antonio De Lucas-consuegra, Ana R De, Ana B Calcerrada, and David Horwat. A novel sputtered Pd mesh architecture as an advanced electrocatalyst for highly ef fi cient hydrogen production. 321:248–256, 2016.
- [9] V Bachvarov, E Lefterova, and R Rashkov. ScienceDirect Electrodeposited NiFeCo and NiFeCoP alloy cathodes for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(30):12762–12771, 2016.
- [10] Tomas Bystron, Martin Paidar, Karel Bouzek, Debabrata Chanda, and Jaromir Hn. Optimization of synthesis of the nickel-cobalt oxide based anode electrocatalyst and of the related membrane-electrode assembly for alkaline water electrolysis. 347, 2017.
- [11] Lihua Yao, Nan Zhang, Yin Wang, Yuanman Ni, Dongpeng Yan, and Changwen Hu. Facile formation of 2D Co 2 P @ Co 3 O 4 microsheets through in-situ toptactic conversion and surface corrosion : Bifunctional electrocatalysts towards overall water splitting. *Journal of Power Sources*, 374(November 2017):142–148, 2018.
- [12] Shujun Chao, Ge Wang, Dezhong Xu, and Yingling Wang. ScienceDirect M (Co , Ni), N and S tridoped carbon nanoplates as multifunctional catalysts for rechargeable Zn-air batteries and water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, pages 1–10, 2018.
- [13] L Sigrid, Ole Edvard, and Anders Oedegaard. ScienceDirect Materials for Proton Exchange Membrane water electrolyzer bipolar plates. 2, 2017.
- [14] Lizbeth Morales Salas. *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTICULAS ELECTROCATALITICAS BIFUNCIONALES PtxRuxIrx PARA EL ELECTRODO DE OXIGENO DE UNA CELDA REGENERATIVA UNIFICADA*. PhD thesis, UNAM, 2016.
- [15] Guoying Chen, David A. Delafuente, S. Sarangapani, and Thomas E. Mallouk. Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction - Water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells. *Catalysis Today*, 67(4):341–355, 2001.

- [16] Wikipedia. https://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa_de_rayos_X, 2019.
- [17] Dept. de Cristalografía y Biol. Estruc. <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>, 2019.
- [18] WILLIAM D. CALLISTER Y DAVID G. RETHWISCH. *CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES*. MÉXICO, segunda ed edition, 2016.
- [19] K Juodkazis and R Vilkauskaitė. Difference between surface electrochemistry of ruthenium and RuO₂ electrodes. 85(4), 2007.
- [20] Chris Cheng, Tiruchirapalli Arunagiri, and Oliver Chyan. Electrodeposition of Silver and Copper / Silver Multilayer on Ruthenium Substrate as a Potential New Metal Interconnect for Integrated Circuits. 2(1):11–18, 2003.
- [21] Chi-chang Hu & Hong-ru Chiang & Chen-ching Wang. Electrochemical and structural investigations of oxide films anodically formed on ruthenium-plated titanium electrodes in sulfuric acid. pages 477–484, 2003.
- [22] G Stalnionis, K Juodkazis, and J Juodkazyte. EQCM Study of Iridium Anodic Oxidation in H₂SO₄ and KOH Solutions. pages 1734–1739, 2005.
- [23] Surface Phenomena. Oxygen evolution reaction on thermally treated iridium oxide films. 17:737–745, 1987.
- [24] Bard. Allen J and Faulkner. Larry R. *Electrochemical Methods*. segunda edition, 2001.
- [25] Regina M Q Mello, Edson A Ticianelli, De Quimica De Sho, and Carlo Usp. platinum and Nafion[®] covered platinum electrodes. *Science*, 42(6):1031–1039, 1997.
- [26] Ren Bin Lin, Shin Min Shih, and Jian Lin Liu. Mass transfer effects on kinetics of the hydrogen oxidation reaction at Nafion film covered Pt/C rotating disk electrodes. *Catalysis Today*, 174(1):2–9, 2011.
- [27] Tatsuya Shinagawa, Angel T Garcia-esparza, and Kazuhiro Takanabe. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Nature Publishing Group*, (August):1–21, 2015.
- [28] Ya-hui Fang and Zhi-pan Liu. Tafel Kinetics of Electrocatalytic Reactions : From Experiment to First-Principles. 2014.
- [29] V Garci and O Jim. ScienceDirect Study of the oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on RhIrRu-based catalysts. 1:0–8, 2016.
- [30] O Jim. Novel osmium-based electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen oxidation in acid conditions. 177:286–295, 2008.
- [31] Julien Durst, Christoph Simon, and Hubert A Gasteiger. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt , Ir , Rh , and Pd Electrocatalysts in Acidic Media. 162(1):190–203, 2015.